

VANNIA CRISTINA DOS SANTOS

**INVESTIGAÇÃO E USO DE SÓLIDOS BASEADOS EM COMPOSTOS
INORGÂNICOS PARA A OBTENÇÃO DE ÉSTERES METÁLICOS A PARTIR
DA CATÁLISE HETEROGÊNEA DE ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS**

CURITIBA

2014

Vannia Cristina dos Santos

INVESTIGAÇÃO E USO DE SÓLIDOS BASEADOS EM COMPOSTOS
INORGÂNICOS PARA A OBTENÇÃO DE ÉSTERES METÁLICOS A PARTIR
DA CATÁLISE HETEROGÊNEA DE ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS

Tese de doutorado apresentada no
programa de Pós-Graduação em
Química, no Departamento de Química,
do Setor de Ciências Exatas, da
Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Shirley Nagakaki

Co-orientador: Luiz Pereira Ramos

Colaboradores: Karen Wilson

Adam F. Lee

Curitiba

2014


TERMO DE APROVAÇÃO

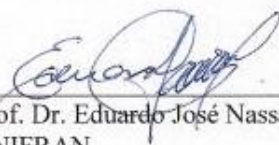
**INVESTIGAÇÃO E USO DE SÓLIDOS BASEADOS EM COMPOSTOS INORGÂNICOS
PARA A OBTENÇÃO DE ÉTERES METÍLICOS A PARTIR DA CATÁLISE HETEROGÊNEA
DE ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS**

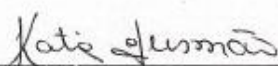
por

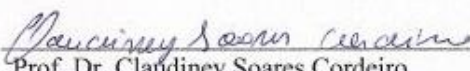
VANNIA CRISTINA DOS SANTOS

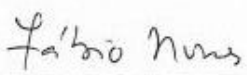
Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química, pela Comissão Examinadora composta por:


Profª Drª Shirley Nakagaki
Orientadora
Dep. de Química – UFPR


Prof. Dr. Eduardo José Nassar
UNIFRAN


Profª Drª Kátia Bernardo Gusmão
Instituto de Química – UFRGS


Prof. Dr. Cláudiney Soares Cordeiro
Dep. de Química – UFPR


Prof. Dr. Fabio Souza Nunes
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 29 de agosto de 2014.

"Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota".

Madre Teresa de Calcutá

Dedicatória

Dedico este trabalho á minha mãe Maria e a meu pai Antônio, que nunca mediram esforços para a realização dos meus sonhos e objetivos, sempre incentivando e apoiando de todas as formas em todos os momentos.

A toda minha família pelo incentivo, pela compreensão e pelo carinho.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela oportunidade de um novo aprendizado em todos os sentidos.

À Prof. Dr. Shirley Nakagaki pela oportunidade em desenvolver este trabalho sob sua orientação. Agradeço pelo apoio, incentivo, confiança, paciência, por ter me guiado no desenvolvimento deste trabalho, pelas discussões e sugestões e pelos ensinamentos. Agradeço pela amizade pelo exemplo que é como pessoa e pesquisadora. Muito obrigada!

Ao Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos pela co-orientação e pelas contribuições para o desenvolvimento deste trabalho.

À Prof. Dr. Karen Wilson por ter me aceitado em seu grupo de pesquisa durante o período de sanduíche, pela confiança, pela paciência nos momentos de dificuldade linguística e pelas excelentes contribuições para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Adam F. Lee pela contribuição para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Fabio Souza Nunes por ter aceitado participar da banca de qualificação e de defesa desta tese, pelas excelentes contribuições no desenvolvimento deste trabalho e pela ótima convivência durante os anos de Bioinorgânica.

Ao Prof. Dr. Claudiney Soares Cordeiro por ter aceitado participar da banca de qualificação e de defesa desta tese, pelas excelentes sugestões e contribuições para a finalização deste trabalho.

À Prof. Dr. Giovana Gioppo Nunes por ter aceitado participar da banca de qualificação desta tese, pelas sugestões e contribuições para a finalização deste trabalho.

À Prof. Dr. Kátia Bernardo Gusmão e ao Prof. Dr. Eduardo José Nassar por terem aceitado participar da banca de defesa desta tese.

À Prof. Dr. Jaísa Fernandes Soares pelas contribuições ao trabalho, com a correção dos relatórios parciais.

Ao Prof. Dr. Alesandro Bail por toda ajuda no desenvolvimento deste trabalho, pela sua disposição em ajudar, pela convivência e pelas inúmeras conversas jogadas fora.

À Dr. Kelly Aparecida Dias de Freitas Castro pela amizade, pela ajuda, pelo incentivo, pela convivência e por estar sempre disposta a ajudar e estar presente.

À Dr. Geani Maria Ucoski Alberti pela contribuição acerca da síntese dos sólidos magnéticos e pela convivência no laboratório.

Ao amigo Gabriel Kaetan Baio Ferreira por todos esses anos de amizade e convivência, pelo apoio, pela alegria e por estar sempre presente.

Aos amigos e colegas do grupo de pesquisa do Laboratório de Bioinorgânica e Catálise: Amanda Craveiro, Ana Carolina Cons Bacilla, Ariana Rodrigues Antonangelo, Charles Carvalho, Fernando Coffaci, Guilherme Sippel Machado, João Felipe Stival, Karen Mary Mantovani, Marianne Roque de Freitas, Ronaldo Gomes, Talita Malewschik, Victor Hugo de Araújo Pinto e em especial a Ângela Silva.

A todos os integrantes e ex-integrantes do Laboratório de Bioinorgânica de Catálise pela convivência durante todos estes 8 anos de laboratório.

Aos queridos amigos Fabio Roberto Caetano, Kelly Jacqueline Campos Brambilla, Vânia Ribeiro Ferreira pela amizade, companhia, convivência, paciência e por todos os momentos importantes que pudemos compartilhar nestes últimos 10 anos.

Aos amigos e colegas do grupo de pesquisa Surfaces, Materials & Catalysis: Amin Osatiashtiani, Chris Parlett, Cyril Pirez, Constantinos Zeinalipour-Yazdi, Donna Chen, Daijiro Kizawa, Huong Giang Cao, Javi, Leandro Ardemani, Lucia Frattini, Mariano Tapia Reche, Mark Isaacs, Scott Board, Prof. Takayoshi Hara e em especial a Andreia Machado.

Ao amigo e amor Lee J. Durndell pelo companheirismo, pelo apoio, pelo incentivo, pelas discussões de trabalho, pelo amor e por tornar esta jornada mais doce e suave.

Aos meus familiares por todo carinho e compreensão. Aos meus queridos pais pelo cuidado, as manas Deborah, Juliana, Mariana e Amanda pelo companheirismo, aos cunhados, a sobrinha Laura e ao Baltasar e a Celeste.

Ao Laboratório de Minerais e Rochas da UFPR (LAMIR) pelas análises de Fluorescência de raios X.

Ao centro de Microscopia Eletrônica da UFPR pelas análises de microscopia eletrônica.

À Prof. Dr. Katia Jorge Ciuffi da Universidade de Franca por me receber em seu grupo de pesquisa por uma semana, pela atenção e cuidado e ao Omar José de Lima pela realização das análises de área superficial.

Ao Prof. Dr. Wido Schreiner do Departamento de Física pelas análises de XPS.

Aos funcionários do Departamento de Química da UFPR.

A todos os professores da graduação e pós-graduação que contribuíram com seus ensinamentos.

Ao Instituto de Catálise de Cardiff da Universidade de Cardiff no Reino Unido.

Ao Programa de Pós-Graduação pela oportunidade da realização deste trabalho.

Aos órgãos de fomento CNPq, CAPES, UFPR, Fundação Araucária pelo apoio financeiro, especialmente a CAPES, pela bolsa de estudos concedida para realização deste trabalho e pelo CNPq pela bolsa de doutorado sanduíche.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	xiv
LISTA DE FIGURAS.....	xv
ABREVIATURAS UTILIZADAS.....	xxv
RESUMO.....	xxvii
ABSTRACT.....	xxviii
ORGANIZAÇÃO DA TESE.....	xxix
I.INTRODUÇÃO.....	1
I.1. Química verde e a catálise.....	1
I.2. Compostos baseados em tungstênio – Estruturas, propriedades e aplicações.....	6
I.3. Acidez em sólidos.....	8
I.4. Matrizes ou suportes inorgânicos para a preparação de catalisadores sólidos ácidos.....	10
I.4.1. Matriz de sílica.....	10
I.4.1.1. Sílica mesoporosa.....	12
I.4.1.2. Sílica do tipo <i>core-shell</i> com núcleo magnético.....	18
I.4.2. Matriz de zircônia.....	21
I.5. Aplicação dos catalisadores sólidos ácidos nas reações de esterificação e transesterificação.....	25
II.OBJETIVOS.....	35
II.1. Geral.....	35
II.2. Específicos.....	35
III. MATERIAIS UTILIZADOS.....	36
CAPÍTULO 1: IMOBILIZAÇÃO DE COMPOSTOS DE TUNGSTÊNIO EM MATRIZES DE SÍLICA.....	38
1. MÉTODOS.....	39
1.1. Métodos de caracterização.....	39
1.1.1. Difratometria de raios X (DRX).....	39
1.1.2. Difratometria de raios X de baixo ângulo.....	39
1.1.3. Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS).....	39
1.1.4. Análise das propriedades texturais.....	40
1.1.5. Espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).....	40

1.1.6. Espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	40
1.1.7. Microscopia eletrônica de varredura (SEM/EDX/BSE).....	41
1.1.8. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	41
1.2. Determinação da acidez dos sólidos pelo ensaio de adsorção de <i>n</i> -butilamina.....	41
1.3. Investigação da atividade catalítica nas reações de esterificação de ácidos graxos com metanol.....	42
1.4. Caracterização dos ésteres metílicos.....	43

PARTE 1: MATRIZES DE SÍLICA PREPARADAS PELO PROCESSO SOL-GEL AMORFAS E MESOPOROSAS.....

1.5. Procedimentos experimentais	45
1.5.1. Preparação da matriz de sílica amorfa pelo processo sol-gel hidrolítico.....	45
1.5.1.1. Imobilização de composto de tungstênio em matriz de sílica <i>in situ</i>	45
1.5.2. Preparação da matriz de sílica mesoporosa pelo processo sol-gel hidrolítico pela adição de direcionadores de estrutura.....	46
1.5.2.1. Matriz de sílica do tipo HMS.....	46
1.5.2.2. Matriz de sílica do tipo SBA-15.....	47
1.5.2.3. Imobilização dos compostos de tungstênio nas matrizes de sílica mesoporosas por impregnação aquosa.....	48
1.6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
1.6.1. Caracterização dos sólidos de preparados pelo processo sol-gel hidrolítico.....	40
1.6.1.1. Análise textural.....	50
1.6.1.2. Difractometria de raios X.....	56
1.6.1.3. Microscopia eletrônica.....	61
1.6.1.4. Espectroscopia eletrônica na região UV-Vis.....	71
1.6.1.5. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....	74
1.6.1.6. Ensaio de adsorção da <i>n</i> -butilamina nos sólidos de	

sílica.....	76
1.6.2. Atividade catalítica nas reações de esterificação de ácidos graxos com metanol.....	81
PARTE 2: MATRIZES DO TIPO CORE-SHELL COM SÍLICA REVESTINDO UM NÚCLEO MAGNÉTICO DE MAGNETITA.....	90
1.7. Procedimentos experimentais.....	90
1.7.1. Preparação das partículas magnéticas de magnetita.....	90
1.7.2. Preparação da matriz do tipo core-shell com sílica revestindo um núcleo magnético de magnetita.....	90
1.7.3. Imobilização de um composto de tungstênio em matriz do tipo core-shell com sílica revestindo um núcleo magnético de magnetita, pelo método <i>in situ</i>	91
1.8. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	92
1.8.1. Caracterização dos sólidos do tipo core-shell com sílica revestindo um núcleo magnético de magnetita.....	92
1.8.1.2. Análise textural.....	95
1.8.1.3. Difractometria de raios X.....	96
1.8.1.4. Espectroscopia Vibracional na região do infravermelho.....	98
1.8.1.5. Microscopia eletrônica de varredura.....	99
1.8.1.6. Microscopia eletrônica de transmissão.....	100
1.8.2. Atividade catalítica nas reações de esterificação de ácidos graxos com metanol.....	105
1.9. CONCLUSÕES PARCIAIS.....	115
CAPÍTULO 2: IMOBILIZAÇÃO DE COMPOSTOS DE TUNGSTÊNIO EM MATRIZ DE ZIRCÔNIA.....	119
2.1. MÉTODOS.....	120
2.1.1 Imobilização de composto de tungstênio em matriz de zircônia por impregnação aquosa.....	121
2.1.2. Determinação da acidez dos sólidos pelo ensaio de adsorção de piridina e posterior análise por Infravermelho em	

célula de Refletância Difusa (DRIFTS).....	121
2.1.3. Atividade catalítica nas reações de esterificação de ácidos graxos com metanol.....	121
2.1.3.1. Caracterização dos ésteres metílicos.....	122
2.1.4. Métodos de caracterização.....	122
2.1.4.1. Difractometria de raios X.....	122
2.1.4.2. Espectroscopia fotoeletrônica de raios X.....	122
2.1.4.3. Análise das propriedades texturais.....	123
2.1.4.4. Espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier.....	123
2.1.4.5. Microscopia eletrônica de varredura.	123
2.4.6. Dessorção a temperatura programada (NH ₃ -TPD).....	123
2.4.7. Espectroscopia eletrônica na região UV-Vis.....	124
2.4.8. Cromatografia em fase gasosa.....	124
2.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	125
2.2.1. Imobilização de composto de tungstênio em matriz de zircônia pelo processo de impregnação aquosa.....	124
2.2.2. Análise textural.....	126
2.2.3. Espectroscopia fotoeletrônica de raios X.....	130
2.2.4. Difractometria de raios X.....	133
2.2.5. Espectroscopia eletrônica na região UV-Vis.....	142
2.2.6. Determinação da acidez dos sólidos pelo método de dessorção termo programada de NH ₃ (NH ₃ -TPD).....	145
2.2.7. Determinação da acidez dos sólidos pelo ensaio adsorção de piridina e posterior análise por infravermelho em célula de refletância difusa (DRIFTS).....	149
2.2.8. Atividade catalítica nas reações de esterificação de ácidos graxos com metanol.....	153
2.3. CONCLUSÕES PARCIAIS.....	162
IV. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES.....	164
V. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	169
VI. ANEXO I.....	a

VI.1.Métodos tradicionais de caracterização textural de sólidos....	a
VI.1.1. Área superficial.....	f
VI.1.2. Tamanho de poros.....	g
VI.1.3. Referências bibliográficas do anexo I.....	h

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Os 12 princípios da química verde.....	2
Tabela 2: Alguns exemplos de sólidos de sílica mesoporosa e suas principais características.....	14
Tabela 3: Reagentes utilizados.....	36
Tabela 4: Equipamentos e acessórios utilizados.....	37
Tabela 5: Propriedades texturais dos sólidos preparados utilizando matrizes de sílica.....	51
Tabela 6: Dados cristalográficos para os sólidos mesoporosos preparados.....	60
Tabela 7: Propriedades texturais dos sólidos magnéticos do <i>tipo core-shell</i>	95
Tabela 8: Resultados da investigação da contribuição da fração solúvel do sólido SiFeW.....	113
Tabela 9: Evolução da concentração de tungstênio e da temperatura de calcinação nas propriedades texturais dos sólidos WO _x /ZrO ₂	127
Tabela 10: Propriedades estruturais dos sólidos de tungstênio imobilizados em zircônia.....	138
Tabela 11: Propriedades ácidas dos sólidos WO _x /ZrO ₂ de acordo com NH ₃ -TPD.....	147

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Rotas sintéticas para a obtenção do ácido adípico: síntese convencional (esquema 1) e síntese alternativa (esquema 2).....	4
Figura 2: Estruturas idealizadas para os compostos de tungstênio: (a) WO_3 trióxido de tungstênio, (b) $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$ metatungstato de amônio, (c) $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{42}]$ metatungstato de amônio, (d) $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, (e) $[\text{Ce}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{8-}$ e (f) $[\text{M}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{6-}$	7
Figura 3: Esquema simplificado da geração de acidez nos aluminossilicatos.....	9
Figura 4: Classificação dos materiais de acordo com o tamanho de poro, de acordo com a IUPAC.....	12
Figura 5: Representação esquemática da formação de matriz de sílica mesoporosa ordenada.....	13
Figura 6: Estruturas micelares: (a) esfera, (b) cilindro, (c) bicamada planar, (d) micela reversa, (e) fase bicontínua e (f) lipossomas. Adaptado de [49].....	13
Figura 7: Arranjos estruturais dos sólidos de sílicas mesoporosas: (a) cúbico 3D, (b) hexagonal 2D, (c) cúbico bicontínuo e (d) lamelar.....	13
Figura 8: Interações de caráter eletrostático entre o surfactante catiônico e o precursor de sílica aniônico na síntese dos sólidos MCM-41.....	15
Figura 9: Interações de hidrogênio entre o surfactante neutro e o precursor de sílica neutro na síntese dos sólidos HMS.....	16
Figura 10: Interações entre o surfactante e o precursor de sílica (neutros), em meio ácido. Caráter eletrostático e também por interações de hidrogênio entre o surfactante neutro e o precursor de sílica protonado na síntese dos sólidos SBA-15.....	17
Figura 11: Presença de microporos e mesoporos na estrutura hexagonal mesoporosa do sólido SBA-15.....	18
Figura 12: Representação esquemática em (a) e imagens de microscopia eletrônica de transmissão em (b) das partículas esféricas do tipo <i>core-shell</i> com sílica revestindo um núcleo magnético de Fe_3O_4	19

Figura 13: Estrutura cristalina do tipo espinélio invertido, típica dos óxidos de magnetita e maghemita (Adaptado de [71]).....	21
Figura 14: Estrutura cristalina dos óxidos de zircônio: (a) ZrO_2 monoclinico, (b) ZrO_2 tetragonal e (c) ZrO_2 cúbico (CN = número de coordenação, esferas mais claras referem-se aos átomos de Zr e as esferas mais escuras referem-se aos átomos de O. (Adaptado de [80]).....	23
Figura 15: Proposta da formação dos sítios ácidos de Lewis e Brönsted para os sólidos: (a) SO_4/ZrO_2 e (b) WO_x/ZrO_2 (Adaptado de [87]).....	24
Figura 16: Representação esquemática da reação de transesterificação de um triacilglicerol por um álcool na presença de um catalisador e formação da mistura de ésteres de ácidos graxos e glicerina, onde R^1 , R^2 e R^3 representam as cadeias carbônicas dos ácidos graxos correspondentes, podendo ser iguais ou diferentes e R^4 corresponde a cadeia carbônica do álcool.....	26
Figura 17: Representação esquemática de uma reação de esterificação de um ácido graxo por um álcool na presença de um catalisador para a formação de um éster e uma molécula de água. R^1 representa a cadeia carbônica do ácido graxo e R^2 representa a cadeia do álcool correspondente.....	26
Figura 18: Representação esquemática da reação de hidrólise dos triacilgliceróis. R^1 , R^2 e R^3 representam as cadeias carbônicas dos ácidos graxos correspondentes.....	27
Figura 19: Mecanismo proposto para esterificação em meio heterogêneo catalisada por ácido de Lewis. “L” representa o sítio ácido de Lewis e “R” representa a cadeia carbônica do ácido graxo.....	29
Figura 20: Mecanismo proposto para esterificação catalisada por ácido de Brönsted.....	30
Figura 21: Mecanismo proposto para a reação catalítica de transesterificação de óleo de soja por metanol utilizando como catalisador o sólido Na_2MoO_4 . As espécies GOR representam a cadeia carbônica do éster alquílico.....	32
Figura 22: Esquema da aparelhagem utilizada no procedimento de adsorção da <i>n</i> -butilamina para posterior determinação da força e	

distribuição dos sítios ácidos.....	42
Figura 23: Sistema solvotérmico utilizado nos testes de avaliação da atividade catalítica nas reações de esterificação.....	43
Figura 24: Esquema representativo das etapas de síntese dos sólidos de sílica amorfos SA e SAW.....	46
Figura 25: Esquema representativo das etapas de síntese do sólido de sílica mesoporoso HMS.....	47
Figura 26: Esquema representativo das etapas de síntese do sólido de sílica mesoporoso SBA-15.....	48
Figura 27: Esquema representativo das etapas de síntese dos sólidos de sílica mesoporosos HMS-W e SBA-15W.....	48
Figura 28: Isotermas de adsorção de N ₂ para os sólidos de sílica amorfos SA e SAW sintetizados neste trabalho.....	53
Figura 29: Isotermas de adsorção de N ₂ para os sólidos de sílica mesoporosos sintetizados neste trabalho.....	54
Figura 30: Curvas de distribuição de poro para os sólidos de sílica mesoporosa preparados neste trabalho.....	55
Figura 31: Difratogramas de raios X para os sólidos de sílica preparados pelo processo sol-gel.....	57
Figura 32: Difratogramas de raios X em região de baixo ângulo: (a) sólidos SBA-15 e SBA-15W e (b) sólido HMS.....	58
Figura 33: Representação esquemática da estrutura de materiais mesoporosos hexagonais, onde (a_0) representa o parâmetro de célula unitária hexagonal, (d_{100}) o espaçamento interplanar, (d_p) o diâmetro médio de poros e (e) a espessura da camada de sílica.....	60
Figura 34: Imagens de microscopia eletrônica de varredura para os sólidos do tipo HMS: (a) e (b) HMS pura e (c) e (d) HMS-W.....	62
Figura 35: Imagens de elétrons retro-espalhados para os sólidos do tipo HMS-W mostrando a presença das espécies de tungstênio nas regiões mais claras.....	63
Figura 36: Mapeamento da distribuição dos elementos químicos presentes na composição do sólido HMS-W: (a) região da amostra mapeada, (b) átomos de oxigênio, (c) átomos de Si e (d) átomos de	

tungstênio.....	64
Figura 37: Imagens de microscopia eletrônica de varredura para os sólidos do tipo SBA-15: (a) e (b) SBA-15 pura e (c) e (d) SBA-15W.....	65
Figura 38: Imagens de elétrons retro-espalhados para os sólidos do tipo SBA15-W mostrando a presença das espécies de tungstênio nas regiões mais claras.....	66
Figura 39: Mapeamento da distribuição dos elementos químicos presentes na composição do sólido SBA-15W. (a) região da amostra mapeada, (b) átomos de oxigênio, (c) átomos de Si e (d) átomos de tungstênio.....	66
Figura 40: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos sólidos de sílica HMS: (a), (b), (c) e (d) HMS pura e (e), (f), (g) e (h) HMS-W15.....	68
Figura 41: Ampliação da imagem (b) da Figura 39 referente ao sólido HMS, indicando a formação de um sólido poroso.....	69
Figura 42: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos sólidos de sílica SBA-15 pura (a), (b), (c) e (d).....	70
Figura 43: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para os sólidos do tipo SBA-15: (a) imagem paralela ao eixo dos poros e (b) imagem perpendicular ao eixo dos poros.....	71
Figura 44: Espectros eletrônicos na região UV-Vis de sólido para os compostos utilizados como padrões de tungstênio. (a) Na_2WO_4 , (b) $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6$ e (c) WO_3	73
Figura 45: Representação esquemática das transições eletrônicas de fronteira, relacionadas a transições de transferência de carga ($\text{O}_{2p} \rightarrow \text{W}_{5d}$) para as espécies de tungstênio, monoméricas, poliméricas e cristalinas.....	73
Figura 46: Espectros eletrônicos na região UV-Vis de sólido para os compostos: (A) compostos de tungstênio utilizados como padrões e (B) sólidos de sílica mesoporosas preparados neste trabalho.....	74
Figura 47: Espectros vibracionais na região do infravermelho para os sólidos de sílica.....	75
Figura 48: Reações do tipo ácido-base de Brönsted e Lewis envolvendo	

aminas.....	76
Figura 49: Espectros de FTIR para os sólidos de sílica HMS submetidos a adsorção da <i>n</i> -butilamina após 30 min, 1, 2 e 3 h de adsorção: (a) varredura completa de 4000 até 400 cm ⁻¹ , em detalhe a região de 2900 cm ⁻¹ , (b) ampliação da região de 1800 até 1400 cm ⁻¹	78
Figura 50: Espectros de FTIR para os sólidos de sílica SBA-15 submetidos a adsorção da <i>n</i> -butilamina após 30 min, 1, 2 e 3 h de adsorção: (a) varredura completa de 4000 até 400 cm ⁻¹ , em detalhe a região de 2900 cm ⁻¹ , (b) ampliação da região de 1800 até 1400 cm ⁻¹	79
Figura 51: Espectros de FTIR para os sólidos de sílica mesoporos submetidos a 1 h de adsorção da <i>n</i> -butilamina. (a) sólidos HMS e HMS-W e (b) sólidos SBA-15 e SBA-15W.....	80
Figura 52: Resultados de conversão das reações de esterificação do ácido palmítico com metanol utilizando os sólidos de sílica pura como catalisador. Condições de reação: sistema solvotérmico a 120 °C; razão molar ácido:álcool 1:12; 10 % de catalisador (m/m) com relação a massa de ácido em 6 h de reação.....	81
Figura 53: Resultados de conversão das reações de esterificação do ácido palmítico com metanol utilizando os sólidos de sílica contendo as espécies catalíticas de tungstênio (SAW, HMS-W e SBA-15W). Condições de reação: sistema solvotérmico a 120 °C; razão molar ácido:álcool 1:12; 10 % de catalisador (m/m) com relação a massa de ácido em 6 h de reação.....	83
Figura 54: Resultados de conversão das reações de esterificação do ácido palmítico com metanol na reutilização dos sólidos de sílica HMS-W. Condições de reação: sistema solvotérmico a 120 °C; razão molar ácido:álcool 1:12; 10 % de catalisador (m/m) com relação a massa de ácido em 6 h de reação.....	85
Figura 55: Resultados de conversão das reações de esterificação do ácido palmítico com metanol na reutilização dos sólidos de sílica SBA-15W. Condições de reação: sistema solvotérmico a 120 °C; razão molar ácido:álcool 1:12; 10 % de catalisador (m/m) com relação a massa de ácido em 6 h de reação.....	86

Figura 56: Esquema simplificado da síntese das partículas magnéticas de Fe_3O_4 recobertas com sílica.....	93
Figura 57: Imagens fotográficas das partículas magnéticas do tipo <i>core-shell</i> preparadas neste trabalho (SiFe): (a) partículas dispersas em solução de etanol e (b) partículas atraídas por um campo magnético externo.....	94
Figura 58: Isoterma de adsorção de N_2 para os sólidos SiFe e SiFeW preparados.....	96
Figura 59: Difrátogramas dos sólidos magnéticos sintetizados a partir do recobrimento das partículas magnéticas de ferro por sílica. O símbolo 0 refere-se aos picos de difração da magnetita.....	97
Figura 60: Espectros vibracionais na região do infravermelho para os sólidos magnéticos preparados (Fe_3O_4 , SiFe e SiFeW).....	99
Figura 61: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (aumento de 10,000 vezes) dos sólidos obtidos na tentativa de recobrimento das partículas de magnetita (Fe_3O_4): (a) Fe_3O_4 , (b) SiFe e (c) SiFeW e (d) SiFeW (aumento de 20,000 vezes).....	100
Figura 62: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão: (a) até (g) sólido SiFe e (h) Fe_3O_4	102
Figura 63: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão referente aos SiFe indicando a formação da estrutura do tipo <i>core-shell</i> com sílica revestindo o núcleo magnético de magnetita.....	103
Figura 64: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em campo claro e campo escuro (difração de elétrons nas partículas cristalinas) SiFe confirmando a presença da magnetita cristalina na sílica.....	104
Figura 65: Resultados de conversão das reações de esterificação do ácido palmítico com metanol utilizando os sólidos de sílica do tipo <i>core-shell</i> e do Fe_3O_4 como catalisadores. Condições de reação: sistema solvotérmico a 120 °C; razão molar ácido:álcool 1:12; 10 % de catalisador (m/m) com relação a massa de ácido em 6 h de reação.....	105
Figura 66: Proposta de mecanismo de reação para a esterificação de ácidos graxos com metanol na presença de sítios ácidos de Lewis (Fe^{3+}) disponíveis na superfície do sólido. R representa a cadeia carbônica do	

ácido graxo.....	108
Figura 67: Resultados de conversão das reações de esterificação do ácido palmítico com metanol no reuso dos sólidos catalíticos de sílica do tipo <i>core-shell</i> SiFe. Condições de reação: sistema solvotérmico a 120 °C; razão molar ácido:álcool 1:12; 10 % de catalisador (m/m) com relação a massa de ácido em 6 h de reação.....	109
Figura 68: Resultados de conversão das reações de esterificação do ácido palmítico com metanol no reuso dos sólidos de sílica do tipo <i>core-shell</i> SiFeW. Condições de reação: sistema solvotérmico a 120 °C; razão molar ácido:álcool 1:12; 10 % de catalisador (m/m) com relação a massa de ácido em 6 h de reação.....	110
Figura 69: Resultados de conversão das reações de esterificação do ácido palmítico e do ácido láurico com metanol, no reuso dos sólidos catalíticos de Fe ₃ O ₄ . Condições de reação: sistema solvotérmico a 120 °C; razão molar ácido:álcool 1:12; 10 % de catalisador (m/m) com relação a massa de ácido em 6 h de reação para o ácido palmítico e 24 h de reação para o ácido láurico.....	111
Figura 70: Esquema representativo das etapas de síntese da série dos sólidos WO _x /ZrO ₂	120
Figure 71: Curvas de distribuição de tamanho de poro para os sólidos WO _x /ZrO ₂ em função da temperatura de calcinação e concentração de tungstênio.....	128
Figura 72: Evolução da densidade superficial de tungstênio como uma função da temperatura de calcinação e concentração de tungstênio para os sólidos WO _x /ZrO ₂	129
Figura 73: Representação esquemática na deposição das espécies de tungstênio na superfície do suporte de ZrO ₂	130
Figura 74: Resultado das análises de XPS como uma função da relação de I(W 4f)/I(Zr 3d) em função da densidade superficial de tungstênio (W/nm ²) para os sólidos WO _x /ZrO ₂ calcinados a 800 °C.....	131
Figura 75: Espectros de XPS para os sólidos WO _x /ZrO ₂ em diferentes concentrações de tungstênio(a) e calcinados em diferentes temperaturas (b).....	132

Figura 76: Difratogramas de raios X para o precursor $\text{Zr}(\text{OH})_4$ submetido a tratamento térmico a diferentes temperaturas.....	134
Figura 77: Difratogramas de raios X dos sólidos WO_x/ZrO_2 calcinados em diferentes temperaturas e com diferentes concentrações de tungstênio: A - refere-se aos sólidos calcinados a 500 °C, B – a 600 °C, C – a 700 °C e D - a 800 °C. Δ refere-se a t- ZrO_2 , * a m- ZrO_2 e ° a fase monoclinica do WO_3	135
Figura 78: Difratogramas de raios X dos sólidos WO_x/ZrO_2 com concentração de tungstênio constante (12,6 %) calcinados em diferentes temperaturas. Δ refere-se a t- ZrO_2 e * a m- ZrO_2	137
Figura 79: Efeito da temperatura de calcinação no sólido 15ZrW (esquerda) na fração tetragonal da zircônia e na área superficial. Efeito da concentração de tungstênio (direita) sobre o diâmetro das partículas de WO_3 e t- ZrO_2 bem como sobre a fração tetragonal da zircônia.....	139
Figura 80: Proposta de formação de espécies de tungstênio na superfície do suporte de zircônia de acordo com os perfis cristalográficos e densidade superficial de tungstênio para os sólidos WO_x/ZrO_2 submetidos a tratamento térmico a 800 °C.....	140
Figura 81: Representação esquemática proposta para a formação das espécies WO_x sobre a superfície do suporte de ZrO_2 para os sólidos WO_x/ZrO_2 submetidos a tratamento térmico a 800 °C.....	141
Figura 82: Espectros eletrônicos na região UV-Vis de sólido para os compostos utilizados como padrões de tungstênio. (a) Na_2WO_4 , (b) $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6$ e (c) WO_3	144
Figura 83: Representação esquemática das transições eletrônicas de orbitais de fronteira, relacionadas a transições de transferência de carga ($\text{O}_{2p} \rightarrow \text{W}_{5d}$) para as espécies de tungstênio, monoméricas, poliméricas e cristalinas.....	144
Figura 84: Espectros eletrônicos na região UV-Vis de sólido para os sólidos WO_x/ZrO_2 submetidos a tratamento térmico a 800 °C.....	145
Figura 85: Espectros de NH_3 -TPD dos sólidos 15ZrW calcinados em diferentes temperaturas.....	146
Figura 86: Perfil da densidade de sítios ácidos para os sólidos de	

WO _x /ZrO ₂ de acordo com a temperatura de calcinação.....	148
Figura 87: Perfil da densidade de sítios ácidos para os sólidos de WO _x /ZrO ₂ de acordo com a concentração de tungstênio.....	148
Figura 88: Espectros de FTIR dos sólidos WO _x /ZrO ₂ calcinados em 500 °C e 800 °C em diferentes concentrações de tungstênio submetidos a adsorção de piridina (a) concentração de tungstênio de 12,6 %, (b) 15,3 %, (c) 19,7 % e (d) 22,5 %.....	150
Figura 89: Relação entre as bandas referentes à piridina adsorvida nos sítios ácidos de Brönsted e de Lewis para os sólidos WO _x /ZrO ₂ calcinados em 500 °C e 800 °C e a concentração de tungstênio na superfície.....	151
Figura 90: Proposta da formação dos sítios ácidos de Brönsted para os sólidos calcinados a 800 °C como resultado da deslocalização de cargas compensadas por próton, devido a presença de grande densidade de ligações W-O-W das espécies WO _x na superfície do ZrO ₂	152
Figura 91: Perfil das reações de esterificação do ácido palmítico utilizando a série de sólidos WO _x /ZrO ₂ onde no gráfico (a) estão apresentados os resultados das reações utilizando os sólidos tratados a 500 °C, (b) os sólidos tratados a 600 °C, (c) sólidos tratados a 700 °C e (d) sólidos tratados a 800 °C.....	154
Figura 92: Resultado da reação de esterificação do ácido palmítico com metanol utilizando o sólido 15ZrW calcinado em diferentes temperaturas como catalisador, além do sólido disponível comercialmente (ZrW-MelChem) e o sólido branco (Zr(OH) ₄ calcinado a 800 °C).....	155
Figura 93: Dependência da velocidade inicial da reação (e da frequência de turnover) e a densidade superficial de tungstênio, na reação de esterificação do ácido palmítico para os sólidos calcinados a 800 °C. Condições de reação: 60 °C, 6 h (30:1 razão molar álcool:ácido).....	156
Figura 94: Correlação entre a densidade superficial de W com a atividade catalítica (TOF) e as propriedades ácidas em termos de densidade superficial de sítios ácidos.....	157
Figura 95: Correlação entre a densidade superficial de W com a atividade catalítica (TOF) e as propriedades ácidas em termos da relação	

Brönsted/Lewis.....	157
Figura 96: Correlação entre a densidade superficial de W e a atividade catalítica (TOF) e as propriedades ácidas em termos da quantidade de sítios ácidos de Brönsted (valores das áreas da banda em 1540 cm^{-1} , referente aos espectros FTIR após a adsorção da piridina).....	158
Figura 97: Influência da temperatura na atividade catalítica em TOF normalizados por sítios ácidos.....	159
Figura 98: Estabilidade e capacidade de reuso do sólido 15ZrW calcinado a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, avaliado em dois ciclos de reação de esterificação do ácido palmítico com metanol.....	160
Figura 99: Avaliação da atividade catalítica após etapas de otimização das condições de reação e avaliação da estabilidade e capacidade de reuso do sólido 15ZrW calcinado a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Foram avaliados dois ciclos de reação de esterificação do ácido palmítico com metanol.....	161

ABREVIATURAS UTILIZADAS

a_0 : Parâmetro de célula unitária hexagonal
AOCS - American Oil Chemists' Society
APT: Paratungstato de amônio $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6$
BET: Brunauer - Emmett - Teller
BJH: Barrett- Joyner-Halenda
BSE: Microscopia de elétrons retroespalhados
CTAB: Brometo de cetil trimetil amônio
CTF: Catalisador de transferência de fase
DDA: Dodecilamina
 D_p : Diâmetro médio de poro em nm
DRIFTS: Infravermelho em célula de Refletância Difusa
DRX: Difractometria de raios X
e: Espessura da camada de sílica
EDX: Espectrometria de energia dispersiva de raios X
FRX: Fluorescência de raios X
FTIR: Espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier
HOMO: Highest occupied molecular orbital
HMS: Hexagonal Mesoporous Silica – sólido de sílica pura mesoporosa
HMS-W: Sólido do tipo HMS contendo tungstênio imobilizado
HPA: Heteropolioxometalato
ICP-OES: Espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado
Igepal CO-520: Surfactante Nonilfenil éter de polioxietileno - 4 - $(\text{C}_9\text{H}_{19})\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ $n \sim 5$
IPA: Isopolioxometalato
IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry
JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction Standards – banco de dados de DRX
LUMO: Lowest unoccupied molecular orbital
MCM: Mobil Composition of Matter – sólido de sílica mesoporosa
MSU: Michigan State University – sólido de sílica mesoporosa

NH₃-TPD: Dessorção termo-programada de NH₃

P123: Copolímero tribloco de poli (óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno) de fórmula [EO₂₀PO₆₅EO₂₀],

POM: Polioxometalato

SA: Sólido de sílica pura amorfa

SAW: Sólido de sílica com tungstênio imobilizado pelo método in situ

SBA: Santa Barbara Amorphous

SBA-15: Sólido de sílica pura mesoporoso

SBA-15W: Sólido do tipo SBA contendo tungstênio imobilizado

S_{BET}: Área superficial específica em m²/g

SEM: Microscopia eletrônica de varredura

SiFe: Sólido do tipo core-shell com sílica revestindo um núcleo de magnetita

SiFeW: Sólido do tipo core-shell com sílica revestindo um núcleo de magnetita sintetizado com a adição de Na₂WO₄

STP: Condições padrões de temperatura e pressão

TEM: Microscopia eletrônica de transmissão

TEOS: Tetraetilortosilicado Si(OC₂H₅)₄

TOF: Frequência de turnover em mmol de produto convertido por mol de catalisador por h.

UV-Vis: Espectroscopia eletrônica na região do Ultra Violeta e Visível

V_p: Volume de poro em cm³/g

XPS: Espectroscopia fotoeletrônica de raios X

RESUMO

Vários sólidos foram preparados por meio da imobilização de espécies catalíticas de tungstênio em matrizes inorgânicas como a sílica e a zircônia. Os sólidos foram caracterizados e a atividade catalítica foi investigada na reação de esterificação do ácido palmítico com metanol. Os sólidos de sílica foram preparados pelo processo sol-gel com e sem a adição de direcionadores de estrutura que levaram a formação de materiais mesoestruturados do tipo HMS e SBA-15. Além disso, preparou-se uma matriz de sílica do tipo *core-shell* com núcleo magnético de magnetita (Fe_3O_4). De acordo com as imagens de microscopia, os resultados da investigação das propriedades texturais bem como de DRX, pode-se observar a formação de sólidos mesoporosos homogêneos, com alta área superficial específica e estreita distribuição de poros. Os sólidos apresentaram atividade catalítica na reação foi investigada e observou-se valores de conversão bastante significativos para os sólidos de sílica pura HMS e SBA-15. A imobilização das espécies de tungstênio nas matrizes levou a um incremento na atividade catalítica. Além disso, os sólidos apresentaram capacidade de reuso em pelo menos três ciclos de reação sem redução significativa nos valores de conversão. Com relação aos sólidos de sílica do tipo *core-shell*, pode-se observar por meio das imagens de microscopia, que houve a formação de partículas esféricas com sílica revestindo um núcleo magnético de Fe_3O_4 . Os sólidos foram ativos na reação de esterificação do ácido palmítico, bem como para o ácido láurico, e apresentaram capacidade de reuso em pelo menos três ciclos de reação sem redução significativa nos valores de conversão. Uma série de sólidos do tipo WO_x/ZrO_2 foi preparada variando a concentração de espécie de tungstênio imobilizada, bem como a temperatura de calcinação dos sólidos, por meio do método de impregnação aquosa sobre $\text{Zr}(\text{OH})_4$ como suporte. Para estes sólidos realizou-se um estudo da correlação entre as propriedades físicas, estruturais e ácidas de sólidos WO_x/ZrO_2 com a atividade catalítica na reação de esterificação do ácido palmítico com metanol. A atividade catalítica se mostrou fortemente dependente da temperatura de calcinação e da densidade superficial de W. Observou-se um aumento da atividade catalítica com o aumento da densidade superficial de W, atingindo um máximo em $8,9 \text{ W nm}^{-2}$ correspondente a saturação da monocamada de ZrO_2 . Os sólidos com *loading* de W próximos a saturação da monocamada apresentaram acidez Brønsted mais pronunciada, consequentemente um melhor desempenho catalítico. Em condições de reação otimizadas pode-se observar conversões próximas a 100 %. Além disso, o sólido foi ativo em pelo menos dois ciclos de reação mantendo sua atividade catalítica. Estes resultados indicam que as matrizes de sílica e zircônia podem ser consideradas como bons suportes para estabilizar espécies de tungstênio para a produção de sólidos catalíticos para a reação de esterificação do ácido palmítico, como uma alternativa para a produção de biodiesel.

Palavras chave: esterificação, tungstênio, sílica, zircônia, química verde.

ABSTRACT

In this work, a series of solids was prepared by immobilizing tungsten species over silica and zirconia. The solids were characterized and the catalytic activity was tested in the esterification of palmitic acid with methanol. The silica materials were synthesized by sol-gel process with and without the addition of structural drivers leading to formation of meso structured materials as HMS and SBA-15. Furthermore, a *core-shell* silica material was prepared with a magnetic core of magnetite (Fe_3O_4). Regarding to silica material, according to microscopy images, porosimetry and XRD could be observed the formation of homogeneous materials with high surface area and a narrow pore size distribution for the mesoporous materials. The solids showed catalytic activity in that reaction and observed significant conversion for pure silica HMS and SBA-15. The presence of tungsten species has increased the catalytic activity. Furthermore, the solids were resistant to leaching, and could be readily recovered and recycled without major activity loss in at least three reaction cycles. Regarding to core-shell magnetic materials, the microscopy images showed the formation of coating spherical silica particles with a magnetic core of Fe_3O_4 . These solids were active in the esterification of palmitic acid, as well as lauric acid. Furthermore, the solids were active in at least three reaction cycles without major activity loss. A series of WO_x/ZrO_2 with various tungsten loadings was prepared via incipient-wetness impregnation of zirconium hydroxide. The solid WO_x/ZrO_2 was carried out a study of the correlation between the physical, structural and acidic properties with catalytic activity for the esterification of palmitic acid with methanol. Catalytic activity was strongly dependent upon calcination temperature and W surface density. Esterification activity increased with increasing surface W density, reaching a maximum at 8.9 W nm^{-2} corresponding to near monolayer coverage. The solids with W loading near saturation monolayer showed more pronounced Brønsted acidity which consequently led to a better catalytic performance. Moreover, the catalytic reactions were carried out under mild reaction conditions. However, it was evident that by optimizing the reaction conditions can be observed near 100% conversion through solvothermal conditions. Furthermore, the solids were resistant to leaching, and could be readily recovered and recycled without major activity loss in at least two reaction cycles. Those results appear an excellent, low cost support for stabilising catalytically active acidic tungstate species for fatty acid esterification and could be an alternative for the production of biodiesel.

Keywords: esterification, tungsten, silica, zirconia, green chemistry

ORGANIZAÇÃO DA TESE

Nesta tese inicialmente foram apresentados os tópicos referentes à introdução, objetivos e materiais que abrangem todas as atividades envolvidas neste trabalho. Na sequência o trabalho foi dividido em dois capítulos principais com o objetivo de facilitar a leitura do texto:

Capítulo 1: IMOBILIZAÇÃO DE COMPOSTOS DE TUNGSTÊNIO EM MATRIZES DE SÍLICA

Capítulo 2: IMOBILIZAÇÃO DE COMPOSTOS DE TUNGSTÊNIO EM MATRIZ DE ZIRCÔNIA

O capítulo 1 ainda foi subdividido em duas partes:

Parte 1: matrizes de sílica amorfas e mesoporosas.

Parte 2: matrizes do tipo *core-shell* com sílica revestindo um núcleo magnético de magnetita.

Além disso, cada capítulo foi subdividido em:

a) métodos referentes à síntese dos compostos específicos de cada capítulo, bem como métodos de caracterização;

b) resultados e discussão e

c) conclusões parciais.

Ao final dos dois capítulos os tópicos referentes às considerações finais e conclusões, bem como as referências bibliográficas que são comuns a todo o trabalho desta tese foram apresentados.

Finalmente, um anexo foi adicionado para auxiliar na compreensão da caracterização dos sólidos investigados neste trabalho.

"Chemistry without catalysis would be a sword without a handle, a light without brilliance, a bell without sound"

Alwin Mittasch

I. INTRODUÇÃO

I.1. Química verde e a catálise

A química desempenha um papel fundamental no desenvolvimento da sociedade, contribuindo para a preparação de inúmeros produtos de grande importância para a humanidade. No entanto, é indispensável que os processos industriais utilizados para a produção de compostos necessários ao crescimento da sociedade apresentem um caráter sustentável, que não esteja atrelado a inconvenientes como surgimento de subprodutos que possam ser danosos ao meio ambiente e a saúde. Neste sentido, cada vez mais se observa a preocupação da comunidade científica para que o desenvolvimento científico e tecnológico caminhe lado a lado com a manutenção da qualidade de vida do planeta [1,2].

Foi seguindo esta linha de raciocínio que no início dos anos 90, observou-se o uso do termo “Química Verde” que consiste na utilização de um conjunto de princípios visando reduzir ou eliminar o uso ou a geração de substâncias perigosas durante o planejamento, manufatura e aplicação de produtos químicos [3-6]. Neste contexto os princípios da química verde surgiram como uma diretriz para as práticas químicas sejam elas, em nível acadêmico ou industrial, no sentido de minimizar os danos causados ao meio ambiente.

Todos os doze princípios da química verde (Tabela 1), introduzidos por Paul Anastas e John Warner em 1998, de maneira geral estão relacionados com metodologias que reduzam ou eliminem o uso de reagentes danosos e reduzam a geração de resíduos ou subprodutos que possam ser nocivos à saúde humana ou ao meio ambiente [3-6].

A catálise está inserida nos princípios da química verde, porém a utilização de catalisadores, principalmente por processos heterogêneos pode englobar vários dos outros princípios, sendo considerada como o pilar fundamental da química verde [7].

Tabela 1: Os 12 princípios da química verde [3].

Princípios		Critérios
1	Prevenção	Evitar a produção do resíduo para evitar etapas de tratamento após sua geração.
2	Eficiência atômica	Procurar desenvolver metodologias sintéticas que possam maximizar a incorporação de todos os átomos de partida no produto final.
3	Síntese de produtos menos perigosos	Sempre que praticável, a síntese de um produto químico deve utilizar e gerar substâncias que possuam pouca ou nenhuma toxicidade à saúde humana e ao ambiente.
4	Desenvolvimento de produtos seguros	Sempre que forem viáveis, as metodologias sintéticas devem usar e gerar substâncias o menos tóxicas possíveis à vida humana e ao ambiente.
5	Redução de solventes	Evitar ou reduzir o uso de substâncias auxiliares (solventes, agentes de separação, secantes, etc.). Além disso, sempre que possível, deve se optar por substâncias inócuas ou menos tóxicas.
6	Eficiência energética	Se possível, conduzir os processos químicos à temperatura e pressão ambientes.
7	Uso de materiais recicláveis	Sempre que possível, os produtos e subprodutos de processos químicos deverão ser reutilizados.
8	Evitar a formação de derivados	Minimizar a derivatização desnecessária (uso de grupos bloqueadores, proteção/desproteção, modificação temporária por processos físicos e químicos) ou, se possível, evitar, pois estas etapas requerem reagentes adicionais e podem gerar resíduos.
9	Catálise	Reagentes catalíticos (tão seletivos quanto possível) são melhores que reagentes estequiométricos.
10	Produtos degradáveis	Desenhar os produtos químicos de tal modo que, ao final de sua função, se fragmentem em produtos de degradação inócuos e não persistam no ambiente.
11	Análise em tempo real para a prevenção de poluentes	Será necessário o desenvolvimento futuro de metodologias analíticas que viabilizem um monitoramento e controle dentro do processo, em tempo real, antes da formação de substâncias nocivas.
12	Química segura para a prevenção de acidentes	Escolher as substâncias, bem como a maneira pela qual uma substância é utilizada em um processo químico, a fim de minimizar o potencial para acidentes químicos, incluindo vazamentos, explosões e incêndios.

As reações catalíticas, quando comparadas às reações estequiométricas, levam a uma maior eficiência atômica [3], reduzem a formação de subprodutos, devido a maior seletividade. Além disso, podem promover uma maior eficiência energética e levar a uma redução na utilização

de solventes devido à redução das etapas de purificação dos produtos, quando se utiliza sólidos catalíticos. Em resumo é possível, com a utilização de catálise heterogênea, englobar todos os princípios apresentados na Tabela 1.

Inserido neste contexto, observa-se que a catálise desempenha um papel de grande importância para a indústria química e o número de catalisadores aplicados na indústria é muito grande. Cerca de 90 % dos processos industriais utilizam catalisadores [8,9]. Tendo isto em vista, esta área de pesquisa se torna cada vez mais relevante e novos catalisadores vem sendo desenvolvidos para processos catalíticos homogêneos e heterogêneos.

Muitos catalisadores são investigados visando o desenvolvimento de processos químicos ambientalmente corretos e que consumam menos energia, ou seja, que promovam reações químicas de maneira eficiente por processos economicamente viáveis [1,2,8-10].

Um exemplo clássico da utilização dos princípios da química verde pode ser ilustrado na síntese do ácido adípico (Figura 1). O ácido adípico é um produto químico importante, utilizado na fabricação do nylon-6,6, presente em fibras de carpete, tapeçaria, reforço de pneus, partes de automóveis, entre outros produtos. A produção mundial de ácido adípico gira em torno de 2 milhões de toneladas e utiliza, em geral, ácido nítrico como agente oxidante em uma de suas etapas [11-13].

Na síntese convencional (Figura 1 esquema 1), empregada atualmente em vários processos industriais, pode-se observar o porquê da preocupação ambiental que esta síntese apresenta, podendo-se citar: a) utilização, como reagente de partida, do cicloexano que é obtido por meio da hidrogenação do benzeno, que é um derivado do petróleo e consideravelmente tóxico e b) a síntese ocorre em várias etapas sendo que durante as etapas de reação observa-se a utilização de altas temperaturas e o uso de diferentes catalisadores contendo substâncias consideravelmente danosas como sais de cromo. Além disso, utiliza-se como agente oxidante o ácido nítrico concentrado que é corrosivo e ao final da reação, leva a emissão de gases poluentes como o NO_2 e CO_2 , que contribuem para o efeito estufa e a destruição da camada de ozônio.

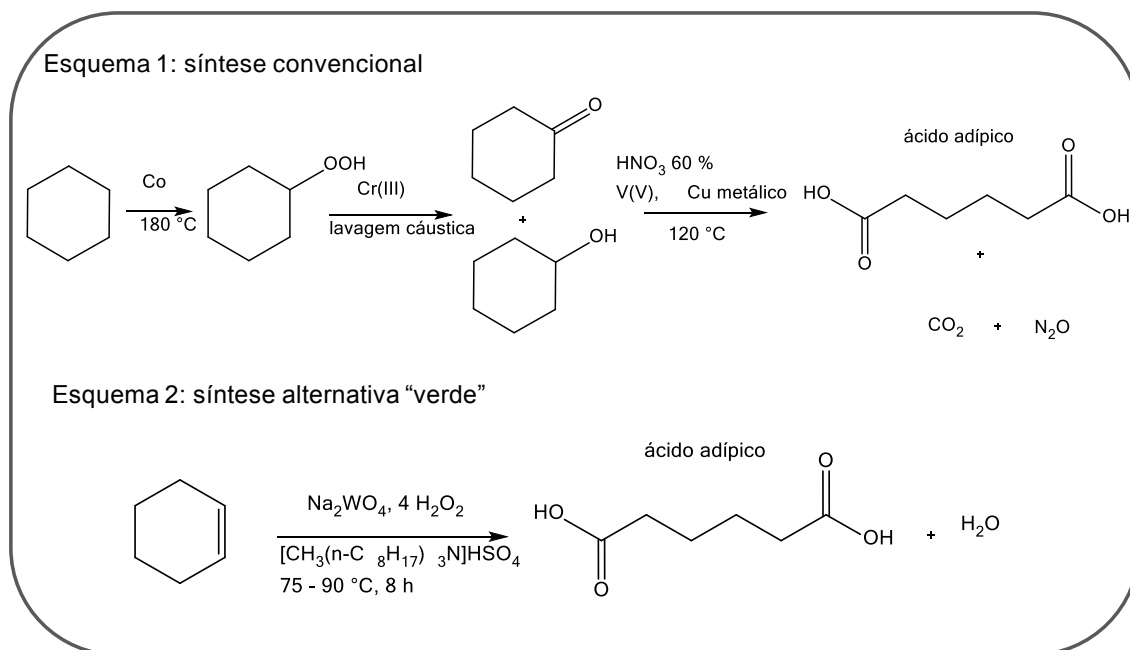


Figura 1: Rotas sintéticas para a obtenção do ácido adípico: síntese convencional (esquema 1) e síntese alternativa (esquema 2).

Uma rota alternativa para obtenção do ácido adípico foi proposta pelo grupo de Ryoji Noyori (ganhador do Prêmio Nobel de química de 2001), da Universidade de Nagoya (Japão), em 1998 [11]. A síntese alternativa (Esquema 2), considerada com um método direto e “verde”, apresenta muitas vantagens em relação ao Esquema 1 como uma eficiência atômica próxima a 100 %. Nesta rota alternativa a síntese ocorre utilizando-se o $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{CH}_3(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}]\text{HSO}_4$ como catalisador de transferência de fase (CTF). Como consequência há um menor gasto de energia, pois utiliza-se uma temperatura moderada e obtem-se um maior rendimento, chegando a 93 % em 8 h de reação. Além disso, utiliza-se como agente oxidante o H_2O_2 30 %, consequentemente há a geração de apenas água como subproduto [11].

A rota proposta por Ryoji Noyori foi uma inovação e ainda continua sendo bastante motivadora para o desenvolvimento de novas rotas de síntese mais adequadas ambientalmente.

Nos dias atuais os trabalhos relacionados à síntese do ácido adípico evoluíram bastante com relação aos apelos ambientais e da sustentabilidade, sendo observados relatos da utilização de catalisadores a base de tungstênio, como na síntese de Noyori. Além disso, a utilização destes compostos imobilizados em sólidos como a sílica, torna a rota ainda mais “verde” [14].

Finalmente, a utilização de fontes renováveis ou da biomassa como a glicose, como compostos de partida para a produção do ácido adípico, tem se mostrado bastante interessante [12,15].

Muitos processos catalíticos reconhecidos pela academia e pela indústria são baseados em metais de transição promovendo reações químicas de grande importância, levando a obtenção de toneladas de produtos indispensáveis como solventes, plásticos, detergentes, produtos da indústria farmacêutica, dentre outros [16-18]. Muitos dos estudos que levaram a consolidação destes processos resultaram em seus pesquisadores sendo agraciados com o prêmio Nobel de química, demonstrando a importância para a comunidade científica e para a sociedade desta área da pesquisa. Um bom exemplo do reconhecimento da importância que a catálise exerce para o avanço da química sustentável foi reconhecida pela Real Academia Sueca de Ciências em 2005, que atribuiu o Prêmio Nobel de Química ao trabalho de Chauvin, Grubbs e Schrock relacionado a reações de metátese de olefinas catalisadas por Rutênio. Este trabalho foi reconhecido como “um passo à frente para a Química verde, demonstrando que a reação de metátese de olefinas pode ser considerada como um exemplo de como a ciência pode ser aplicada para o benefício do homem, da sociedade e do meio ambiente” [19].

Cada vez mais se observa a preocupação da comunidade acadêmica em encontrar substitutos mais verdes para os processos industriais já estabelecidos. Uma das ações neste sentido é a tentativa de substituição dos processos homogêneos de catálise por processos heterogêneos que podem apresentar inúmeras vantagens sendo a mais expressiva a possibilidade de reuso do catalisador.

Os compostos baseados em tungstênio podem ser considerados bastante promissores, pois estes apresentam potencial catalítico em várias reações de interesse industrial como na isomerização, oxidação e epoxidação de olefinas, além de ser ativo nas reações de hidrocraqueamento de alcanos, desidratação de alcoóis, dentre outras [20-26].

I.2. Compostos baseados em tungstênio – Estruturas, propriedades e aplicações.

O óxido de tungstênio apresenta características ácidas bem conhecidas, dissolvendo-se em soluções alcalinas o que leva a formação de sais contendo oxoânions (WO_4^{2-}) tetraédricos, que podem ser cristalizados como Na_2WO_4 .

O estado de oxidação hexavalente é o mais comum entre os compostos de tungstênio (WO_3 e os tungstatos), com configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^{14}5d^0$. No entanto, são conhecidos compostos com estados de oxidação que podem variar de (6^+) até (2^-) [27]. Este alto estado de oxidação (6^+) leva a uma elevada relação carga/raio que faz com que os compostos de tungstênio apresentem uma elevada acidez de Lewis [27].

O trióxido de tungstênio WO_3 é conhecido por apresentar vários compostos polimórficos, passando por diferentes transições de fase cristalina como a fase monoclinica, ortorrômbica e tetragonal. No entanto, todas as fases são variações ou distorções da estrutura cúbica do tipo ReO_3 (Figura 2a) [27,28]. Esta estrutura é constituída de octaedros WO_6 onde o átomo de tungstênio está no centro coordenado octaetricamente a 6 átomos de oxigênio. Cada octaedro compartilha os átomos de oxigênio dos vértices formando dessa forma a rede tridimensional. Além disso, também são conhecidos óxidos de tungstênio do tipo $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$, $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ e óxidos não estequiométricos WO_x que seriam formados pela presença de W em diferentes estados de oxidação como o (4^+), (5^+) além do (6^+) [27,29].

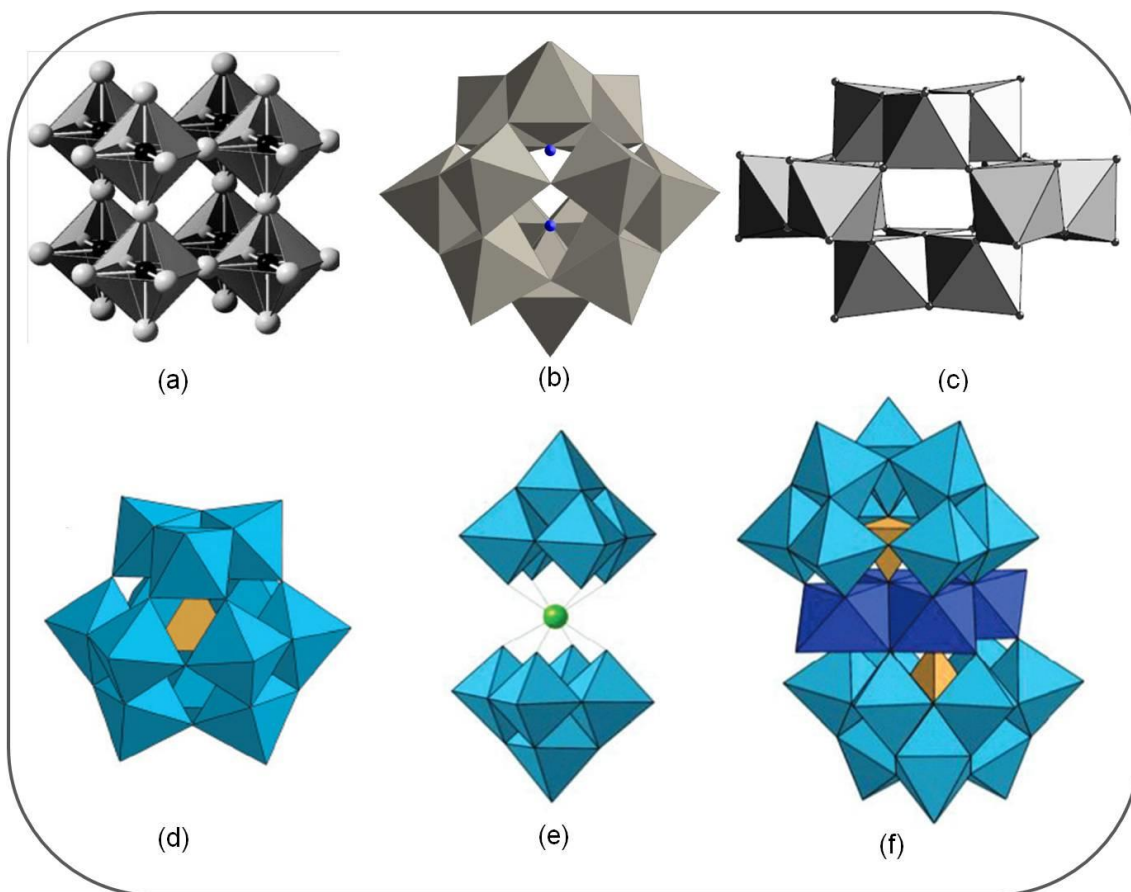
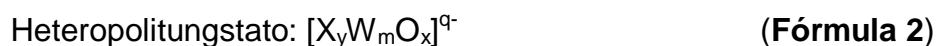


Figura 2: Estruturas idealizadas para os compostos de tungstênio: (a) WO_3 trióxido de tungstênio, (b) $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$ metatungstato de amônio, (c) $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{42}]$ metatungstato de amônio, (d) $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, (e) $[\text{Ce}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{8-}$ e (f) $[\text{M}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]_6$ [28,30].

O tungstênio, assim como outros elementos como o Mo, Nb e V, apresenta a característica de formar compostos polinucleares, denominados de polioxometalatos (POMs), que podem ser constituídos por isopolimetallatos (IPA) quando contem na sua estrutura apenas átomos de W e O (Figura 2 b e c). Os polioxometalatos também podem ser constituídos por heteropolimetallatos (HPA) que podem conter na sua estrutura outros átomos além do W e O (Figura 2 d-f) [27,28,30,31]. Seus ânions podem ser representados pelas fórmulas gerais 1 e 2:



Com a redução do pH as espécies tetraédricas mononucleares vão sofrendo condensação levando a formação das espécies octaédricas polinucleares (Figura 2 b e c). Tais compostos poliméricos são formados por unidades poliédricas de WO_6 , sendo conhecidos compostos com várias destas unidades como: 4 membros ($\text{Ag}_8\text{W}_4\text{O}_{16}$), 6 membros $(\text{NButil}_4)_2\text{W}_6\text{O}_{19}$, 10 membros $(\text{NH}_4\text{ButilW}_{10}\text{O}_{32})$, 12 membros como os (paratungstato- $(\text{NH}_4)_{10}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42} \cdot 10\text{H}_2\text{O})$ e metatungstato- $(\text{NH}_4)_6(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40})$ [28]. Em concentrações muito altas de H^+ ocorre a precipitação dos ácidos hidratados no caso dos isopolitungstatos.

Compostos de tungstênio são reconhecidos por apresentarem atividade catalítica em várias classes de reações como: isomerização, oxidação, desidratação de alcoóis, craqueamento, alquilação, esterificação e transesterificação. Todas essas reações são utilizadas em larga escala em processos industriais e todas podem utilizar catalisadores ácidos [20-23,25,26,32]. Esta atividade catalítica está intimamente relacionada com as suas propriedades químicas, sendo que uma das principais características do tungstênio é que este apresenta uma elevada acidez de Lewis devido seu alto estado de oxidação aliado à presença de orbitais d vazios.

O estado de oxidação mais comum em compostos de tungstênio é o hexavalente e também como consequência de sua relação carga/raio uma elevada acidez de Lewis é esperada [27]. Além disso, compostos contendo tungstênio como o WO_3 ou derivados, quando suportado em matrizes inorgânicas como Al_2O_3 , ZrO_2 e SiO_2 podem criar uma acidez adicional a partir da formação de sítios ácidos de Brönsted [31,33].

1.3. Acidez em sólidos

Do ponto de vista da acidez de Brönsted, um sólido ácido é aquele que apresenta prótons para serem doados. O grupo doador de prótons é convencionalmente representado de forma simplificada pela espécie (H^+) ligada a um átomo de oxigênio ($-\text{OH}$) na superfície de óxidos, sendo esta espécie então definida como sítio ácido de Brönsted [31,33,34].

Do ponto de vista eletrônico, um sólido apresenta acidez de Lewis quando este é capaz de aceitar um par de elétrons. Esta característica é

encontrada, por exemplo, em materiais formados pela presença de metais de transição que apresentam orbitais d incompletos, capazes de receber elétrons. Estes orbitais incompletos, ou coordenativamente insaturados, podem ser definidos como sendo os sítios ácidos de Lewis. Desta forma, quando ocorre uma reação catalítica na superfície de um sólido ácido esta se dá por meio de uma interação ácido-base por meio da transferência de um próton ou pela transferência de um par de elétrons e formação de uma ligação coordenada [31,33,35].

A geração de acidez em um sólido pode ser visualizada seguindo o modelo sugerido para os sólidos zeolíticos (Figura 3).

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos formados por unidade tetraédricas de $[\text{SiO}_4]$ e $[\text{AlO}_4]^-$ que se ligam por meio do compartilhamento de átomos de oxigênio formando uma rede tridimensional com canais, cavidades e poros que se enquadram na faixa dos microporosos (diâmetros de poros < 2 nm). A substituição isomórfica de átomos de (Si^{4+}) por átomos de (Al^{3+}) na estrutura da zeólita leva a um desbalanceamento de cargas devido à presença do alumínio tetraedricamente coordenado aos átomos de oxigênio. Desta forma, a carga negativa residual pode ser compensada por prótons. Os prótons se ligam ao átomo de oxigênio em ponte com o silício e o alumínio (Si-O-Al) que é consideravelmente mais básico que um átomo de oxigênio em um grupo hidroxila terminal (Si-OH) ou ainda a um oxigênio em ponte somente com átomos de silício (Si-O-Si). Este fato pode ser explicado pela maior eletronegatividade na vizinhança da ligação O-H, levando a um aumento no comprimento de ligação O-H, facilitando a desprotonação, consequentemente leva a formação de um sítio ácido de Brönsted consideravelmente forte.

Alguns estudos sugerem que a desidratação as altas temperaturas podem levar a formação de átomos de silício coordenativamente insaturados, que podem aceitar um par de elétrons, ou seja, podem agir como um sítio ácido de Lewis [28,31,33-36].

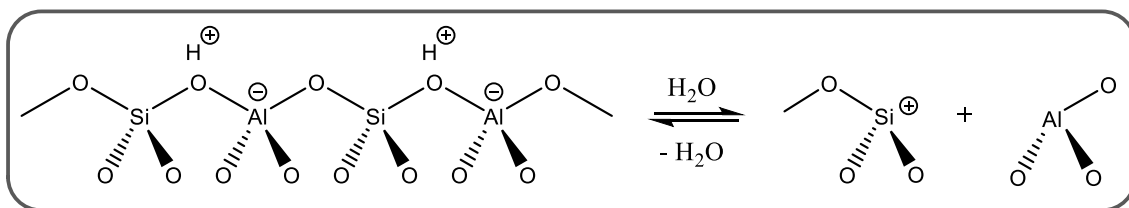


Figura 3: Esquema simplificado da geração de acidez nos aluminossilicatos [36].

Esta classe de materiais é amplamente utilizada industrialmente, principalmente como catalisadores sólidos ácidos em reações de conversão de hidrocarbonetos. Sendo assim, estes sólidos são os catalisadores mais explorados pela indústria química e petroquímica [9,10,35,36].

Esta representação esquemática da geração de acidez em aluminossilicatos (Figura 3) pode ser estendida para outros sistemas contendo óxidos mistos. Desta forma, como já mencionado, os óxidos de tungstênio quando imobilizados em matrizes inorgânicas como a sílica, alumina e zircônia entre outras, podem ser entendidos como óxidos mistos. O grande diferencial da utilização de óxidos mistos contendo tungstênio é que este apresenta uma acidez de Lewis consideravelmente mais forte que em outros óxidos.

I.4. Matrizes ou suportes inorgânicos para a preparação de catalisadores sólidos ácidos

Matrizes ou suportes inorgânicos exercem um papel de grande importância na preparação de catalisadores, pois estes devem possuir algumas propriedades físicas consideradas bastante relevantes para o bom desempenho na reação catalítica, entre elas: a porosidade homogênea, alta área superficial específica [37,38]. Além disso, o suporte deve contribuir para a estabilização das espécies ativas dispersas na superfície ou ainda criar novos sítios cataliticamente ativos, como é o caso da geração de sítios ácidos de Brönsted na superfície de óxidos mistos [39,40].

Entre as matrizes inorgânicas mais utilizadas para a preparação de catalisadores sólidos ácidos contendo tungstênio destacam-se a sílica e a zircônia.

I.4.1. Matriz de sílica

Dentre os suportes inorgânicos mais investigados destaca-se a sílica devido às inúmeras vantagens que a utilização deste material apresenta como: alta estabilidade térmica e mecânica, possibilidade de formação de sólidos com elevada área superficial específica, presença dos grupos silanóis consideravelmente reativos na superfície da sílica que possibilita a imobilização

de espécies cataliticamente ativas ou ainda a funcionalização da superfície com compostos de interesse [41].

O método mais utilizado para a preparação de sólidos de sílica se dá por meio do processo sol-gel nas rotas hidrolítica e não-hidrolítica. Este processo tem sido muito utilizado nas últimas décadas com sucesso, para a preparação de sólidos para processos heterogêneos [41-46].

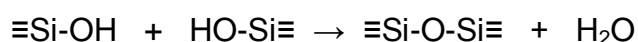
Este processo consiste em uma polimerização inorgânica e pode ser descrito como um método geral de preparação de óxidos em solução [41] e tem despertado grande interesse, pois pode promover a síntese de óxidos de alta pureza em condições brandas de reação, como temperaturas próximas a ambiente, sendo por isso considerado em muitos trabalhos como um “*soft matter*”. Além disso, possibilita a incorporação e imobilização de uma grande variedade de materiais orgânicos, inorgânicos, biomoléculas, microorganismos, nos sólidos preparados por este processo de uma maneira relativamente simples. Todos estes fatores contribuem para a afirmação de que este processo pode ser considerado ambientalmente correto e de acordo com os princípios da química verde [45]. Por este motivo, cada vez mais se observa a utilização desta metodologia para a obtenção de sólidos que possam ser utilizados como suporte para a imobilização de catalisadores.

O processo sol-gel para a formação de sílica é iniciado pela síntese de um sol, que evolui para um estado de gel por meio de reações de hidrólise e policondensação, condicionados por um número considerável de parâmetros, dentre eles o pH da solução, temperatura, grau de hidrólise, dentre outros [42-45]. Nas etapas de hidrólise (tanto em meio ácido quanto em meio básico) há a formação de grupos silanóis Si-OH, que após a etapa de condensação formam os grupos siloxanos (-O-Si-O-Si-O-) conduzindo à formação da rede de sílica amorfa. Moléculas de água e álcool são eliminadas durante essas etapas, conforme as reações descritas a seguir [45]:

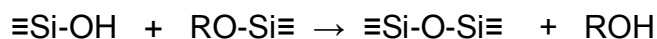
Etapa de hidrólise:



Etapa de condensação:



ou



I.4.1.1. Sílica mesoporosa

De acordo com a classificação da IUPAC os materiais porosos são diferenciados de acordo com seu tamanho de poro (Figura 4) [47].

Os sólidos microporosos são aqueles com diâmetros de poro de até 2 nm, nesta classe destacam-se as zeólitas. Os mesoporosos são aqueles que apresentam diâmetros de poros na faixa de 2 a 50 nm, destacam-se os sólidos de sílica mesoporosas como os mais relevantes no contexto científico e tecnológico. Os macroporosos são aqueles que apresentam diâmetros de poros maiores do que 50 nm como vidros porosos.

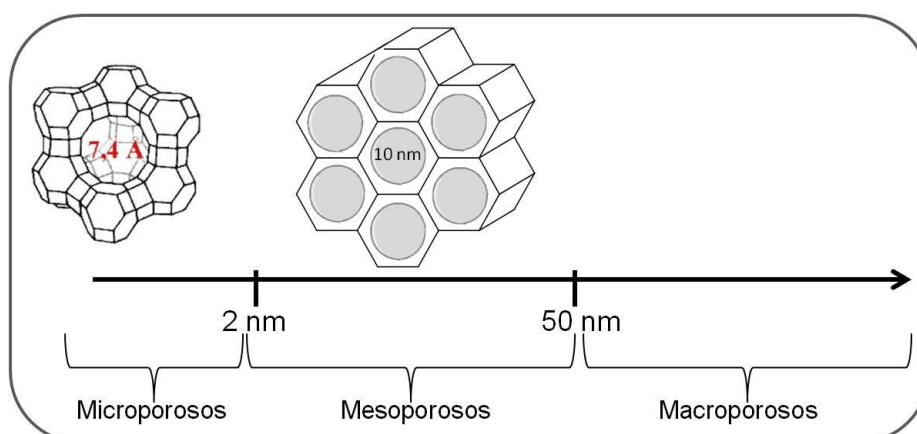


Figura 4: Classificação dos materiais de acordo com o tamanho de poro, de acordo com a IUPAC.

As matrizes inorgânicas de sílica mesoporosas são preparadas pela adição de agentes direcionadores de estrutura, por meio do uso de surfactantes durante o processo sol-gel. Estes agentes direcionadores (*templates*) levam a construção de uma família de materiais nanoestruturados mesoporosos, conduzindo a formação do material mesoestruturado e ordenado durante as etapas de hidrólise e condensação da sílica. O material mesoporoso é obtido subsequentemente pela remoção do surfactante por métodos de extração e/ou calcinação conforme pode ser visualizado na Figura 5 [48-50].

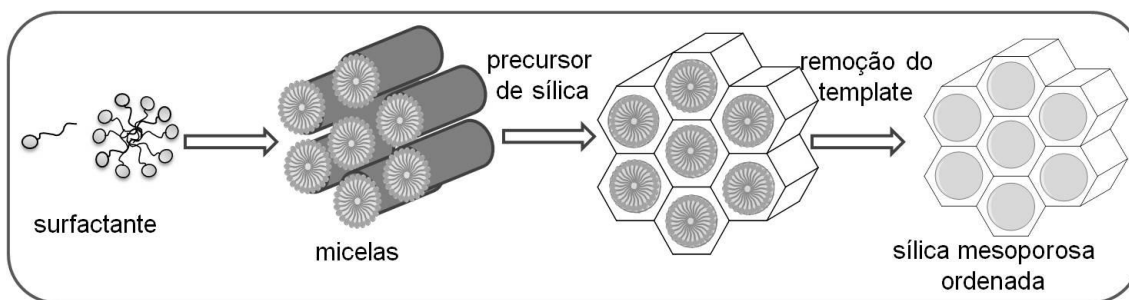


Figura 5: Representação esquemática da formação de matriz de sílica mesoporosa ordenada.

A estrutura final da sílica mesoporosa depende do tipo de surfactante utilizado e da sua organização micelar (Figura 6). Os surfactantes podem ser: catiônicos, aniônicos e neutros e suas interações são guiadas por forças de caráter eletrostático, interações de hidrogênio ou até mesmo envolvendo ligações covalentes. As mesoestruturas finais formadas podem ser lamelares, hexagonais e cúbicas (Figura 7) [47-49].

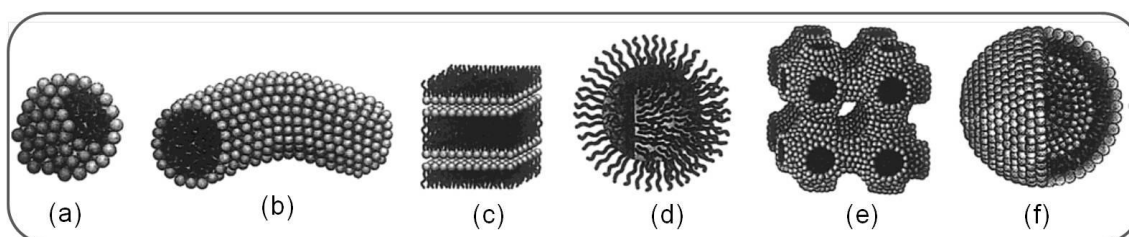


Figura 6: Estruturas micelares: (a) esfera, (b) cilindro, (c) bicamada planar, (d) micela reversa, (e) fase bicontínua e (f) lipossomas. Adaptado de [49].

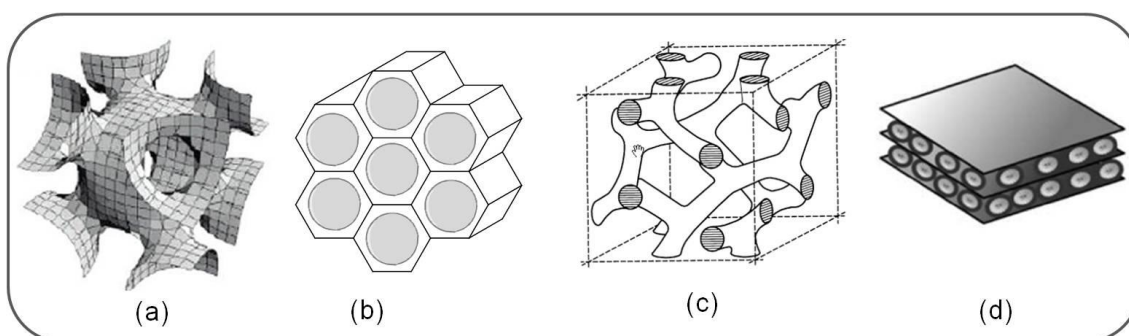


Figura 7: Arranjos estruturais dos sólidos de sílica mesoporosa: (a) cúbico 3D, (b) hexagonal 2D, (c) cúbico bicontínuo e (d) lamelar [48,49,52].

Na Tabela 2 está apresentado um resumo das principais propriedades de alguns sólidos de sílica mesoporosa.

Tabela 2: Alguns exemplos de sólidos de sílica mesoporosa e suas principais características [9].

Rota	Interações	Material	Template	Arranjo estrutural	Diâmetro de poro
S⁺I⁻	Eletrostática	MCM-41	CTAB C _n TMA ⁺ (n=12-18)	Hexagonal 2D	2-10[51]
S⁺I⁻	Eletrostática	MCM-48	CTAB C _n TMA ⁺ (n=14-18)	Cúbico bicontínuo	2-10[52]
S⁺I⁻	Eletrostática	MCM-50	CTAB	Lamelar	2-10[51]
S⁰(H⁺X⁻)I⁺	Eletrostática ou dupla camada de ligações de H	SBA-15	P123 (EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀) P85 P65	Hexagonal 2D	4-30 [53]
S⁰(H⁺X⁻)I⁺	Eletrostática ou dupla camada de ligações de H	SBA-16	F127 (EO ₁₀₆ PO ₇₀ EO ₁₀₆)	Cúbico 3D	4-30[48]
N⁰ I⁰	Ligações de H	HMS	C _m H _{2m+1} NH ₂ , M= 8-22	Hexagonal desordenado	2-5 [54]
S⁰ I⁰	Ligações de H	MSU-1	C _m EO _n , m=11-15	Hexagonal desordenado	2-5 [55]

Os sólidos de sílica mesoporosa foram sintetizados pela primeira vez em 1992, por cientistas da Mobil Oil Corporation como uma alternativa ao uso dos materiais microporosos a base de zeólita. Estes materiais microporosos, são cataliticamente limitados em reações envolvendo moléculas pequenas. Sendo assim, uma nova classe de materiais que apresentassem estabilidade e robustez aliada a uma porosidade mais ampla seria um grande marco para o desenvolvimento de novos catalisadores. A nova classe de materiais foi então denominada como M41S [51,52,56].

Inicialmente três novos materiais foram preparados por meio da utilização de surfactantes catiônicos de amônio quaternários, como o brometo de cetiltrimetilamonio (CTABr) sob condições hidrotérmicas em meio alcalino. O

mecanismo inicial proposto envolvia interações eletrostáticas fortes entre a estrutura micelar composta por cátions de amônio quaternário (S^+) com as espécies aniônicas de silicato como precursor de sílica (I^-) (Figura 8) [51,52,56]. Estes materiais mesoporos foram denominados como MCM (Mobil Composition of Matter), sendo MCM-41, MCM-48 e MCM-50, sendo sólidos com arranjo estrutural hexagonal, cúbico e lamelar respectivamente, com diâmetros de poros que variaram de 1,6 nm até maiores do que 10 nm [51,52,56].

Estes novos sólidos despertaram grande interesse, principalmente pela uniformidade da estrutura porosa, apresentando poros maiores que os materiais zeolíticos. Além disso, diferentemente das zeólitas, estes materiais mesoporosos apresentaram como característica a formação de poros homogêneos de curto e longo alcance.

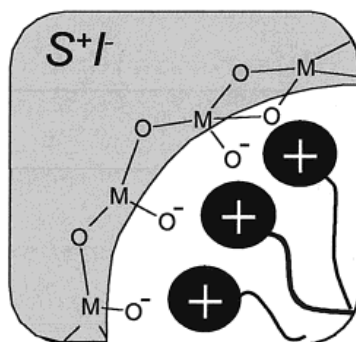


Figura 8: Interações de caráter eletrostático entre o surfactante catiônico e o precursor de sílica aniônico na síntese dos sólidos MCM-41 [47].

Como a rota de preparação destes sólidos MCMs segue um mecanismo que envolve interações eletrostáticas fortes entre o surfactante catiônico e a fonte de sílica aniônica, a etapa de eliminação deste surfactante se torna mais difícil.

Neste sentido, foi proposto por Tanev e Pinnavaia uma nova rota de preparação de sólidos de sílica mesoporosa por meio da utilização de surfactantes neutros utilizando aminas primárias de cadeias C8 a C18, sendo denominado de HMS (Hexagonal Mesoporous Silica). Nesta rota as micelas esféricas neutras (S^0) interagem com o precursor de sílica também neutro (I^0) por meio de interações de hidrogênio que guiam a formação da rede de sílica (Figura 9). Os sólidos formados apresentaram vantagens com relação ao sólido MCM-41, como uma maior estabilidade térmica devido à presença de uma

parede de sílica mais espessa, como também pela maneira como os poros se interconectaram. Além disso, como a interação entre as micelas e a superfície da sílica ocorre por meio de interações de hidrogênio, consideradas mais fracas do que as interações eletrostáticas, a etapa de eliminação do surfactante neutro pode se dar por meio de simples extração com etanol [33,54,55,57,58].

Embora as sílicas mesoporosas HMS apresentem mesoporos desordenados, esses poros são interpenetrantes, diferentemente da sílica MCM-41, o que torna interessante quando utilizado como um suporte para catalisadores por processos heterogêneos. Além disso, a distribuição de poros é uniforme e o tamanho de poro pode ser ajustado em função dos diferentes comprimentos de cadeia hidrofóbica do surfactante.

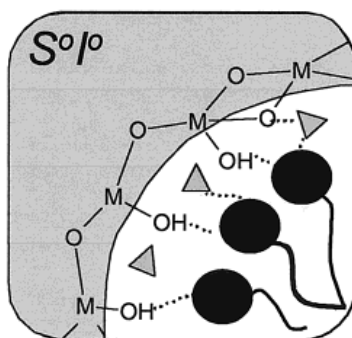


Figura 9: Interações de hidrogênio entre o surfactante neutro e o precursor de sílica neutro na síntese dos sólidos HMS [49].

Outra classe de sólidos de sílica mesoporosa foi preparada com o objetivo de se obter materiais com poros maiores e sólidos mais estáveis termicamente. Estes sólidos foram preparados por Zhao e colaboradores na Universidade da Califórnia em Santa Barbara, sendo por isso denominados de sólidos do tipo SBA (Santa Barbara Amorphous) [53]. Em 1998 foi reportada a síntese do sólido SBA-15 utilizando copolímeros tri-blocos não iônicos comercialmente disponíveis ($\text{EO}_n\text{PO}_m\text{EO}_n$, onde n e m são os números de monômeros) com extensos blocos de óxidos de polietileno (EO) $_n$ e óxidos de polipropileno (PO) $_m$ como o P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$) [53]. Estes copolímeros foram considerados atrativos, devido ao alto peso molecular que pode levar a formação de sólidos com tamanho de poros maiores do que quando se utiliza outros surfactantes. Além disso, sua estrutura não iônica, biodegradabilidade e baixo custo comercial também justificam seu uso [53].

A síntese da sílica SBA-15 é realizada em meio ácido, por isso as interações que guiam a formação da rede de sílica são de caráter eletrostático e também por interações de hidrogênio (Figura 10). Embora os copolímeros sejam moléculas neutras, o precursor de sílica se encontra protonado, pois a síntese ocorre em meio ácido, sendo assim as espécies carregadas (precursor de sílica protonado e o contra-íon do ácido) são os responsáveis pelas interações de caráter eletrostático na síntese deste sólido [53,49].

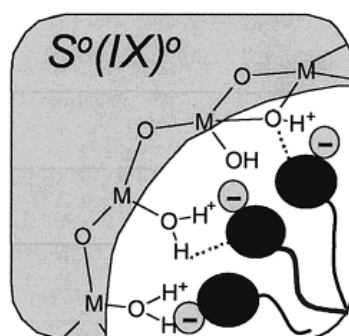


Figura 10: Interações entre o surfactante e o precursor de sílica (neutros), em meio ácido. Caráter eletrostático e também por interações de hidrogênio entre o surfactante neutro e o precursor de sílica protonado na síntese dos sólidos SBA-15 [49].

Nesta rota de síntese a temperatura e o tamanho das cadeias orgânicas do polímero são os fatores que mais exercem influência na estrutura final do sólido poroso. A temperatura exerce influência na solubilidade do copolímero em solução, consequentemente na formação das micelas e a interação com a superfície da sílica. Sendo assim, quando se varia a temperatura de síntese e o copolímero utilizado, pode-se observar a formação de sólidos com diferentes tamanhos de poros e espessura das paredes de sílica. Estes fatores influenciam na estabilidade térmica dos sólidos. Além disso, o grande diferencial do sólido SBA-15 com relação à MCM-41 e a HMS é a presença de microporos interligando os canais mesoporosos da estrutura hexagonal final (Figura 11). Estes microporos são formados devido à estruturação micelar do copolímero tribloco que apresenta uma diferença de polaridade entre os grupos EO (óxido de polietileno) e PO (óxidos de polipropileno), isso faz com que após a etapa de eliminação sejam observados canais microporosos interligando os canais mesoporosos da estrutura final.

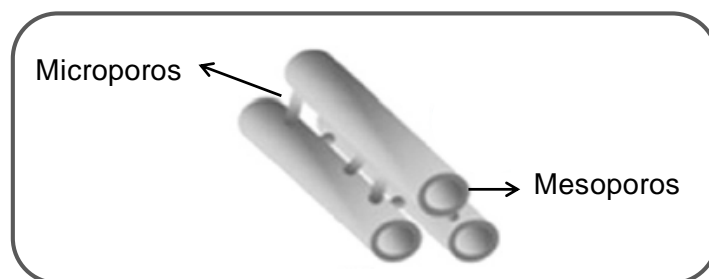


Figura 11: Presença de microporos e mesoporos na estrutura hexagonal mesoporosa do sólido SBA-15.

As sílicas MCM-41, HMS e SBA-15 são semelhantes com relação aos valores de área superficial específica (alcançando facilmente valores maiores do que $600 \text{ m}^2/\text{g}$) bem como pela uniformidade nos canais mesoporosos [49]. No entanto, o que diferencia estes materiais é o arranjo estrutural. O sólido HMS apresenta mesoestrutura que pode ser considerada como de uma esponja diferentemente da estrutura hexagonal de longo alcance, característica dos sólidos MCM-41 e SBA-15. O sólido SBA-15 se diferencia pela presença de microporos interconectados aos mesoporos e uma estabilidade térmica mais pronunciada devido à presença de uma parede de sílica mais espessa. Essas características podem ser consideradas decisivas quando se pensa na utilização destes sólidos como catalisadores em processos heterogêneos, pois estes podem promover uma melhor difusão dos reagentes durante uma reação química de interesse, ou levar a um resultado diferenciado. Fatores bastante importantes na escolha de um sólido para ser utilizado como um catalisador por processos heterogêneos.

I.4.1.2. Sílica do tipo *core-shell* com núcleo magnético

Outra classe de sólidos utilizando matrizes de sílica que vem despertando grande interesse é a classe dos sólidos com propriedades magnéticas. Estes sólidos podem ser preparados a partir do recobrimento de óxidos de ferro como a magnetita (Fe_3O_4) ou maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), que apresentam um comportamento superparamagnético, com camadas de sílica levando a formação de um material do tipo *core-shell* (Figura 12) [59-62].

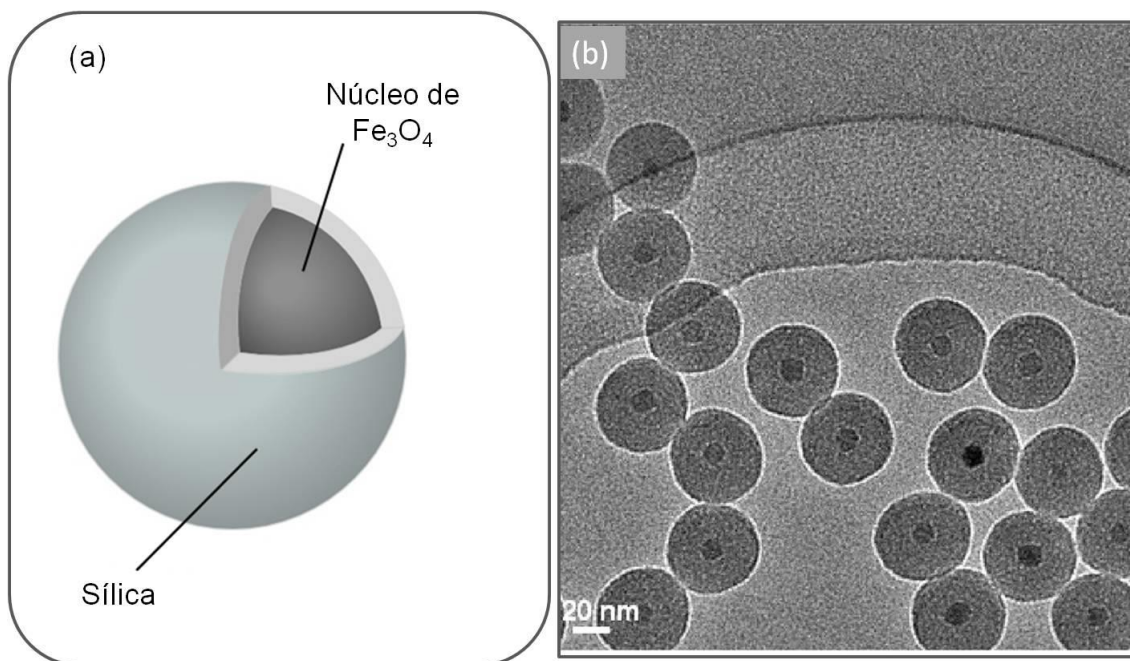


Figura 12: Representação esquemática em (a) e imagens de microscopia eletrônica de transmissão em (b) das partículas esféricas do tipo *core-shell* com sílica revestindo um núcleo magnético de Fe_3O_4 [61].

Esse comportamento magnético encontrado nos óxidos como o Fe_3O_4 e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ faz com que estes sejam extensivamente investigados como suportes inorgânicos para a imobilização de catalisadores, devido principalmente a boa estabilidade, simplicidade na síntese, propriedades texturais, baixa toxicidade e um baixo custo envolvido. No entanto, estas partículas magnéticas podem sofrer agregação durante a síntese, bem como durante o decorrer da reação catalítica. Sendo assim, o recobrimento das partículas magnéticas com sílica tem como objetivo prevenir a agregação destas partículas. Além disso, a sílica torna o sólido ainda mais resistente e robusto, previne a oxidação ou hidratação destes óxidos e ainda fornece uma superfície rica em grupos Si-OH , bastante reativos, que possibilita a funcionalização com grupamentos de interesse [63-65].

Desta forma, consegue-se mesclar tanto as vantagens relacionadas aos sólidos de sílica quanto às vantagens que os sólidos magnéticos podem oferecer como a sua facilidade de recuperação ao final de cada reação. Isto significa que o material pode facilmente ser separado dos produtos somente pela aproximação de um campo magnético externo, eliminando etapas de

centrifugação ou filtração, que pode tornar o processo mais demorado e oneroso, além de levar a perda parcial do sólido catalítico [64-68].

Todas essas vantagens fazem com que essa classe de sólidos seja muito utilizada como suporte para a imobilização de compostos com atividade catalítica reconhecida em inúmeras classes de reações com interesse industrial [64-68].

As propriedades magnéticas dos óxidos de ferro Fe_3O_4 e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ estão relacionadas com suas características químicas, morfológicas bem como o tamanho de partículas. Ambos os óxidos apresentam um sistema cristalino cúbico com estrutura do tipo espinélio invertido (Figura 13). No entanto, o que difere é que na célula unitária da magnetita os íons de (O^{2-}) estão coordenados tanto a íons de (Fe^{2+}) como também a íons de (Fe^{3+}). Os íons de (Fe^{2+}) estão coordenados num ambiente octaédrico e os íons de (Fe^{3+}) estão coordenados tanto em ambiente octaédrico como tetraédrico. Como os íons (Fe^{3+}) são igualmente coordenados nos ambientes tetraédricos e octaédricos, não existe momento magnético resultante de presença destes íons. Entretanto, todos os íons (Fe^{2+}) encontram-se somente nos ambientes octaédricos, sendo estes íons responsáveis pela magnetização de saturação, ou seja, pelo comportamento magnético do material, sendo este considerado como superparamagnético [69-71]. A magnetita apresenta importantes características para uso em reações envolvendo etapas de oxiredução, pois o espinélio contém íons (Fe^{2+}) que podem agir como doadores de elétrons para iniciar a reação. Além disso, os ambientes octaédricos na estrutura da magnetita podem acomodar os íons (Fe^{2+}) e (Fe^{3+}) e, por isso, o (Fe^{2+}) pode ser facilmente oxidado de forma reversível [72,73].

Na célula unitária da maghemita os íons de (O^{2-}) estão coordenados nos ambientes octaédricos e tetraédricos somente com os íons de (Fe^{3+}).

A maghemita é um óxido ferrimagnético à temperatura ambiente e suas propriedades magnéticas dependem do tamanho de partículas e dos defeitos na estrutura. Cada célula unitária (cúbica) contém uma média de 32 íons (O^{2-}), $21 \frac{1}{3}$ íons (Fe^{3+}) e $2 \frac{1}{3}$ vacâncias, sendo que os cátions estão distribuídos em 8 sítios tetraédricos e 16 octaédricos. As vacâncias estão localizadas apenas nos

sítios octaédricos. Partículas maiores que 10 nm são magnéticas à temperatura ambiente, enquanto partículas menores são superparamagnéticas [69].

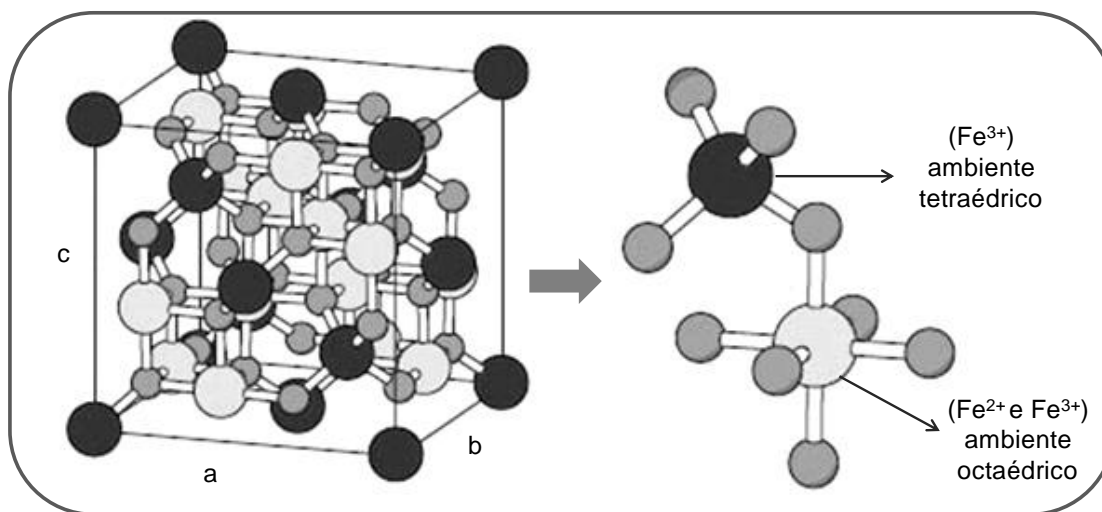


Figura 13: Estrutura cristalina do tipo espinélio invertido, típica dos óxidos de magnetita e maghemita (Adaptado de [71]).

I.4.2. Matriz de zircônia

A superfície do óxido de zircônio ou zircônia (ZrO_2) é conhecida por apresentar diferentes propriedades químicas como: acidez, basicidade e também propriedades redox [74]. Estas propriedades são amplamente exploradas na área de catálise, e fazem com que o ZrO_2 seja investido tanto como catalisador quando como suporte para a imobilização de espécies cataliticamente ativas [21,75].

A utilização do ZrO_2 como suporte oferece vantagens se comparado a outros suportes comumente utilizados como a sílica e alumina, entre elas uma estabilidade química (ácida ou básica), mecânica e térmica [74]. Estas características fazem com que o óxido de zircônia ou zircônia (ZrO_2) seja investigado em inúmeras reações como isomerização de alcanos, alcenos [21,75], isomerização e desidratação de açúcares [76], alquilação de Friedel–Crafts [77], desidratação de álcoois [78], esterificação e transesterificação [79].

As propriedades diferenciadas que o ZrO_2 apresentam são características do ambiente químico a qual o zircônio e oxigênio se encontram.

A zircônia apresenta comumente três formas polimórficas bem definidas (Figura 14). Em condições normais de temperatura e pressão, a forma mais estável é a fase cristalina monoclinica ou baddeleyite ($m\text{-ZrO}_2$), com o (Zr^{4+}) coordenado por sete ânions (O^{2-}). Nesta fase cristalina existem dois tipos de (O^{2-}), tricoordenado e tetracoordenado. Como esta estrutura apresenta diferentes distâncias de ligação Zr-O, a $m\text{-ZrO}_2$ pertence ao grupo pontual de simetria C_1 . Com aumento da temperatura, aproximadamente a 1170 °C, a zircônia transforma-se na fase cristalina tetragonal com estrutura fluorita distorcida ($t\text{-ZrO}_2$), com o (Zr^{4+}) coordenado por oito ânions (O^{2-}), porém nem todas as distâncias de ligações são iguais. Observa-se para esta estrutura duas distâncias de ligação Zr-O, o que confere a $t\text{-ZrO}_2$ uma simetria D_{2h} .

Acima de 2370°C a zircônia transforma-se na fase cristalina cúbica com estrutura fluorita ($c\text{-ZrO}_2$) com o (Zr^{4+}) perfeitamente coordenado por oito ânions (O^{2-}), o que confere uma simetria O_h . As transformações de fase são reversíveis com a redução da temperatura, porém a transformação da fase tetragonal para a fase monoclinica leva a uma expansão volumétrica (3 a 5 %) o que pode provocar rupturas, trincas em toda a extensão do material [73,80]. No entanto, a fase tetragonal pode ser estabilizada pela adição de outros cátions com raio iônico similar ao (Zr^{4+}) sendo mais amplamente utilizado o (Y^{3+}). A fase tetragonal estabilizada leva a materiais mais resistentes mecanicamente. Além disso, a adição de um cátion trivalente como no caso da zircônia dopada com ítrio, aliada a vacâncias de oxigênio como ocorre na zircônia tetragonal, promove uma deslocalização de cargas que pode promover uma boa condutividade elétrica [73,80,81]. Esse desbalanceamento de cargas que ocorre numa mistura de óxidos com cátions com diferentes estados de oxidação, poderia também promover a formação de sítios ácidos de Brönsted pela presença de prótons como compensadores de carga [82-84].

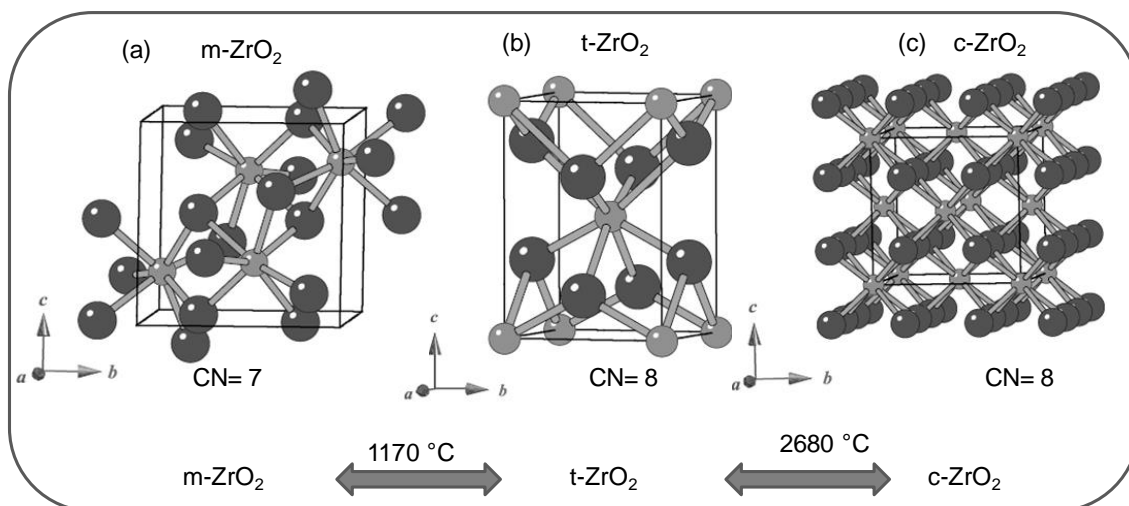


Figura 14: Estrutura cristalina dos óxidos de zircônio: (a) ZrO₂ monoclinico, (b) ZrO₂ tetragonal e (c) ZrO₂ cúbico (CN = número de coordenação, esferas mais claras referem-se aos átomos de Zr e as esferas mais escuras referem-se aos átomos de O. (Adaptado de [80]).

A zircônia é considerada como uma excelente opção como suporte para promover a dispersão de espécies de tungstênio em sua superfície, levando a formação de sólidos do tipo WO_x/ZrO₂. Essa mistura de óxidos com metais de transição de alto estado de oxidação (tetraivalente e hexavalente) podem incrementar tanto os sítios ácidos de Lewis quanto os de Brønsted, promovendo a formação de sítios ácidos consideravelmente mais fortes [85,86].

A formação dos sítios ácidos na superfície da zircônia pode ser visualizada seguindo o modelo sugerido para os sólidos como a zircônia sulfatada (SO₄/ZrO₂), um análogo extensivamente relatado na literatura [87-90].

Autores como Hino e Arata vêm contribuindo com estudos envolvendo a utilização de sólidos ácidos a base de zircônia. Dentre estes estudos eles propuseram que a formação dos sítios ácidos de Lewis é devida a presença da espécie de (Zr⁴⁺) coordenativamente insaturada e a força deste sítio ácido seria incrementada devido ao efeito indutivo da ligação (S=O) do sulfato adsorvido, que torna o íon metálico ávido por elétrons e que a formação dos sítios ácidos de Brønsted seria resultado das hidroxilas originadas da interação da água com ânions sulfato nos processos de hidratação e desidratação (Figura 15) [87-90]. A facilidade de adsorção de água oriunda do ambiente, solventes ou substratos

levaria a uma conversão dos sítios ácidos de Lewis em sítios ácidos de Brönsted [86].

De maneira análoga à zircônia sulfatada para os sólidos do tipo WO_x/ZrO_2 (Figura 15 b) espera-se que a presença de sítios ácidos de Lewis ocorra tanto pela presença das espécies de (Zr^{4+}) como também pela presença de espécies de (W^{6+}) e os sítios ácidos de Brönsted ocorra devido a deslocalização de prótons na rede de sólido também pela presença de água.

Os autores Hino, Arata e colaboradores observaram que a presença de ânions imobilizados na superfície da zircônia como o sulfato ou tungstato contribuem para a estabilização da fase cristalina tetragonal do ZrO_2 e estes fatos podem influenciar nos resultados catalíticos [90,91]. Além disso, os compostos do tipo WO_x/ZrO_2 possuem acidez similar à zircônia sulfatada (SO_4/ZrO_2), porém são consideravelmente mais estáveis em condições mais drásticas de temperatura e pressão [85].

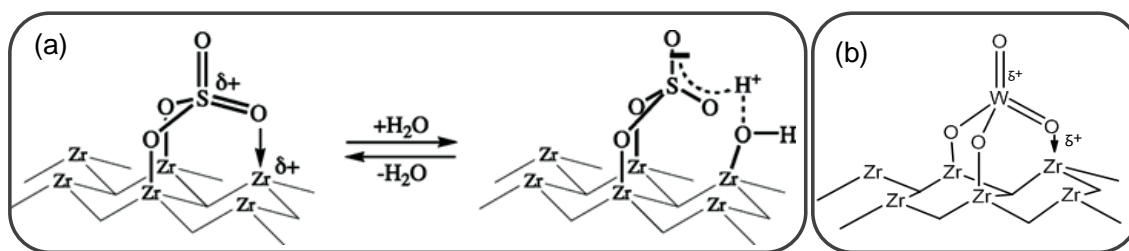


Figura 15: Proposta da formação dos sítios ácidos de Lewis e Brönsted para os sólidos: (a) SO_4/ZrO_2 e (b) WO_x/ZrO_2 (Adaptado de [87]).

Embora existam inúmeros trabalhos envolvendo a utilização de sólidos contendo espécies de tungstênio imobilizados em zircônia, a grande maioria trata da sua utilização em reações de isomerização, oxidação, e ainda existem muitas lacunas a respeito das espécies catalíticas envolvidas nas reações. Sendo assim, o presente estudo que envolve uso de tais sólidos como catalisadores nas reações de esterificação e transesterificação se torna bastante relevante.

I.5. Aplicação dos catalisadores sólidos ácidos nas reações de esterificação e transesterificação

As reações de esterificação e transesterificação são consideradas muito importantes do ponto de vista industrial e da química verde, pois estão diretamente relacionadas com a produção do biodiesel. Além disso, os monoésteres alquílicos produzidos por meio destas reações podem promover a formação de inúmeros produtos, especialmente nas atividades que envolvem emprego de solventes, vernizes, resinas, plastificantes, polímeros, intermediários para a indústria farmacêutica, fragrâncias e essências sintéticas [17,92].

O biodiesel é definido como uma mistura de monoésteres alquílicos ou ésteres de ácidos graxos, derivados de lipídeos de ocorrência natural como o óleo vegetal ou a gordura animal. Como uma fonte alternativa de combustível, o biodiesel pode ser usado na sua forma pura ou misturado ao diesel derivado do petróleo [93,94]. Dentre os métodos de obtenção de biodiesel, os mais comuns envolvem as reações de transesterificação de óleos vegetais e esterificação de ácidos graxos, pois as características físico-químicas dos ésteres obtidos são mais próximas às do diesel de petróleo.

Na reação de transesterificação, que pode também ser denominada como alcoólise, um mol de triacilglicerol (óleos e gorduras) reage com 3 mol de um álcool de cadeia curta como o metanol ou etanol, na presença de um catalisador por processos homogêneos ou heterogêneos, para produzir 3 mol de ésteres de alquila (ésteres de ácidos graxos) correspondentes (no caso do metanol, os ésteres metílicos) (Figura 16). Além disso, nesta reação um mol de glicerol também é obtido como co-produto, uma grande vantagem que pode agregar valor ao processo, pois, existem importantes aplicações comerciais para seu uso nas indústrias química, farmacêutica e de cosméticos [93-97].

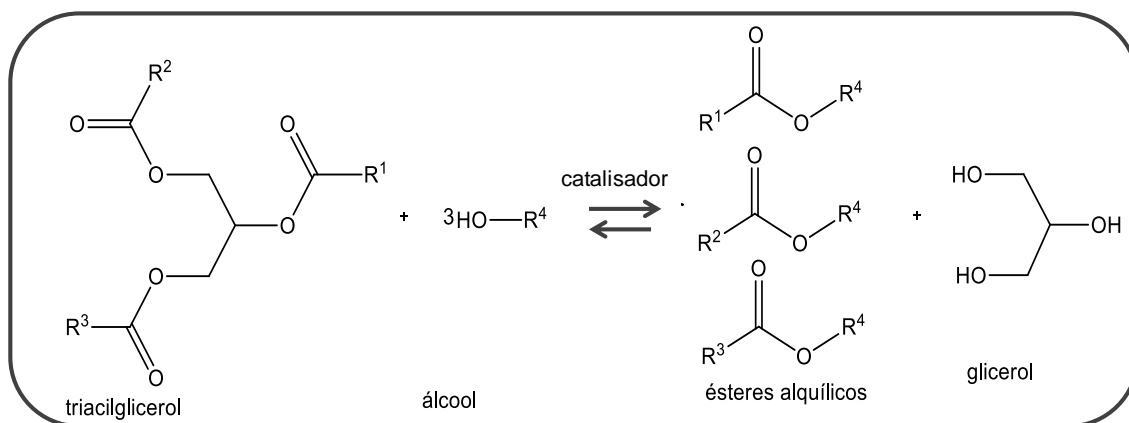


Figura 16: Representação esquemática da reação de transesterificação de um triacilglicerol por um álcool na presença de um catalisador e formação da mistura de ésteres de ácidos graxos e glicerol, onde R^1 , R^2 e R^3 representam as cadeias carbônicas dos ácidos graxos correspondentes, podendo ser iguais ou diferentes e R^4 corresponde a cadeia carbônica do álcool.

Na reação de esterificação um mol de ácido, neste caso representado por um ácido graxo, reage com um mol de álcool na presença de um catalisador para formar um mol de monoéster alquílico e um mol de água como sub-produto (Figura 17).

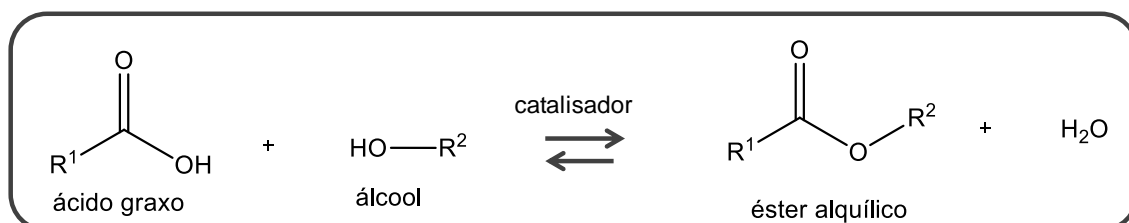


Figura 17: Representação esquemática de uma reação de esterificação de um ácido graxo por um álcool na presença de um catalisador para a formação de um éster e uma molécula de água. R^1 representa a cadeia carbônica do ácido graxo e R^2 representa a cadeia carbônica do álcool correspondente.

Tanto as reações de transesterificação quanto as de esterificação são reversíveis, por isso é comum à utilização de um excesso de álcool para facilitar a conversão dos produtos. Para as reações de transesterificação é comum a utilização de proporções molares álcool:triacilglicerol acima de 30:1 e para a esterificação, proporções molares álcool:ácido acima de 6:1 [95,98,99]. Além disso, os alcoóis utilizados nestas reações, geralmente o metanol ou etanol, atuam como reagentes e como solventes, e podem facilmente serem

recuperados ao final da reação e reutilizados. Todos estes fatores são considerados de grande importância do ponto de vista da química verde.

Catalisadores que podem ser considerados interessantes para essa classe de reações são aqueles baseados em sólidos ácidos porque estes tendem a promover simultaneamente reações de transesterificação e esterificação, o que os torna interessantes quando se pensa na utilização de materiais residuais como óleos vegetais utilizados em fritura que apresentam uma grande quantidade de ácidos graxos livres. Desta forma o processo se torna verdadeiramente sustentável [100-102]. Quando os óleos vegetais são utilizados em fritura, é comum ocorrer o aumento da quantidade de ácidos graxos livres, devido à presença de água e altas temperaturas que levam a hidrólise dos triacilgliceróis aos ácidos graxos correspondentes.

Uma alternativa para a produção dos ésteres alquílicos a partir destes materiais residuais pode se dar por meio da hidroesterificação, onde inicialmente ocorre a reação de hidrólise dos triacilgliceróis, seguida da esterificação dos ácidos graxos livres gerados (Figura 18) [97]. Além disso, a utilização destes materiais residuais aliadas à utilização de processos heterogêneos de catálise consegue englobar vários dos princípios da química verde, apresentando vantagens técnicas, econômicas e ambientais.

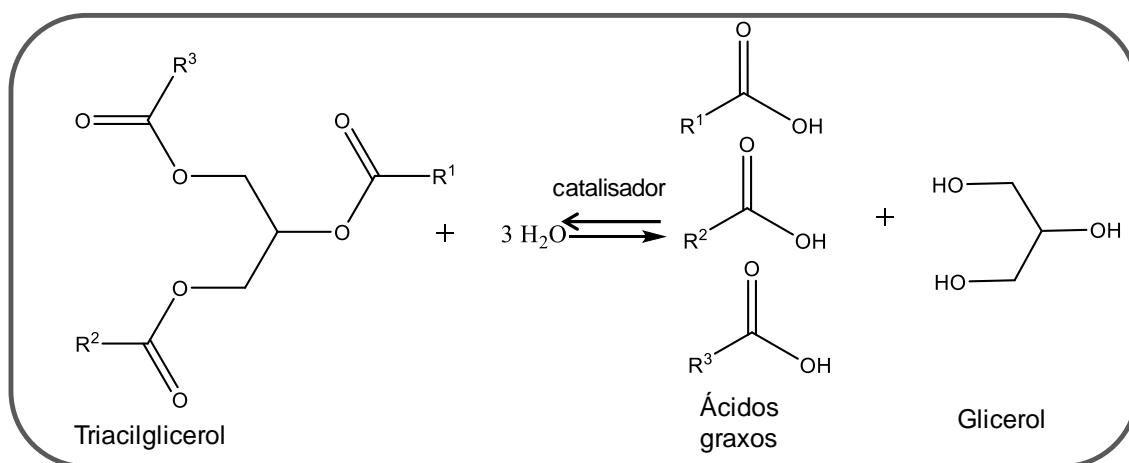


Figura 18: Representação esquemática da reação de hidrólise dos triacilgliceróis. R¹, R² e R³ representam os grupamentos alquila dos ácidos graxos correspondentes.

Além disso, catalisadores ácidos também podem promover reações de transformação do glicerol em produtos com maior valor agregado, como as

reações de desidratação do glicerol a acroleína, a oxidação a ácido acrílico, a acetilação a solketal, a eterificação e a esterificação a éteres e ésteres. Estes produtos obtidos a partir do glicerol podem ser utilizados na produção de surfactantes, solventes, fármacos, cosméticos, resinas, aditivos oxigenados para combustíveis e plastificantes, além de muitos deles serem intermediários para outros produtos de grande interesse industrial [97,103-107].

A reação de esterificação pode ser catalisada por ácidos de Lewis e por ácidos de Brønsted. Na Figura 19 está apresentada uma proposta de mecanismo catalisado por sítios ácidos de Lewis em meio heterogêneo. Inicialmente ocorre a adsorção das moléculas de ácidos graxos na superfície do sólido por meio de uma interação ácido-base entre o par de elétrons do oxigênio carbonílico do ácido graxo e o metal presente na estrutura do catalisador. Essa interação leva a um aumento na densidade de carga positiva no carbono carbonílico, deixando susceptível ao ataque nucleofílico do par de elétrons da hidroxila do álcool levando a consequente formação de um intermediário tetraédrico. Na sequência ocorre a eliminação de uma molécula de água do intermediário e o éster alquílico formado permanece adsorvido na superfície do catalisador. Com a dessorção do éster, a superfície do catalisador fica livre para participar dos próximos ciclos catalíticos [97,108].

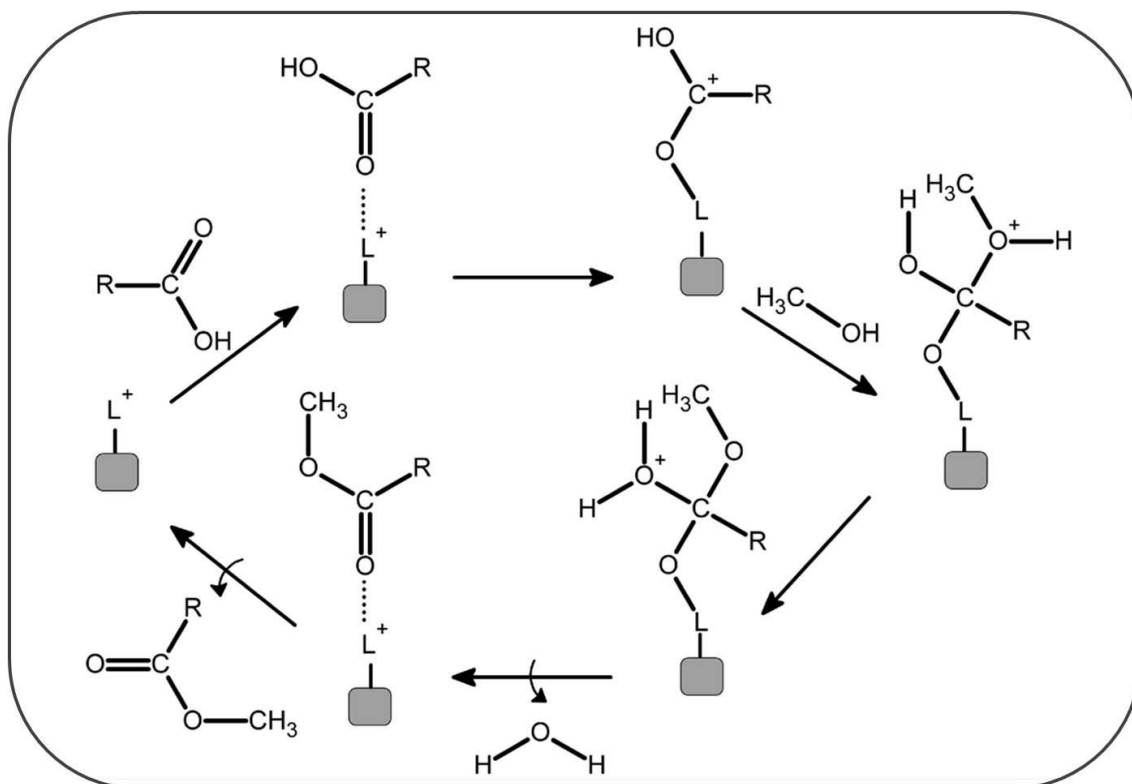


Figura 19: Mecanismo proposto para esterificação em meio heterogêneo catalisada por ácido de Lewis. “L” representa o sítio ácido de Lewis e “R” representa a cadeia carbônica do ácido graxo [97,108].

A reação catalisada por sítios ácidos de Brönsted pode ser representada conforme o esquema na Figura 20, que descreve um mecanismo baseado em reação em meio homogêneo, que já está bem estabelecido, porém as mesmas considerações utilizadas em meio homogêneo muitas vezes são adaptadas para um processo heterogêneo. Em meio heterogêneo o sólido seria o responsável pela liberação do próton para dar início ao ciclo catalítico. No mecanismo proposto na Figura 20, inicialmente o oxigênio da carbonila é protonado, o que torna o carbono desta carbonila susceptível ao ataque nucleofílico do par de elétrons do oxigênio da hidroxila do álcool. Na sequência o intermediário tetraédrico é formado, passando por etapas de rearranjo até a liberação de uma molécula de água. Em uma etapa final o próton é liberado levando a formação do éster alquílico [109].

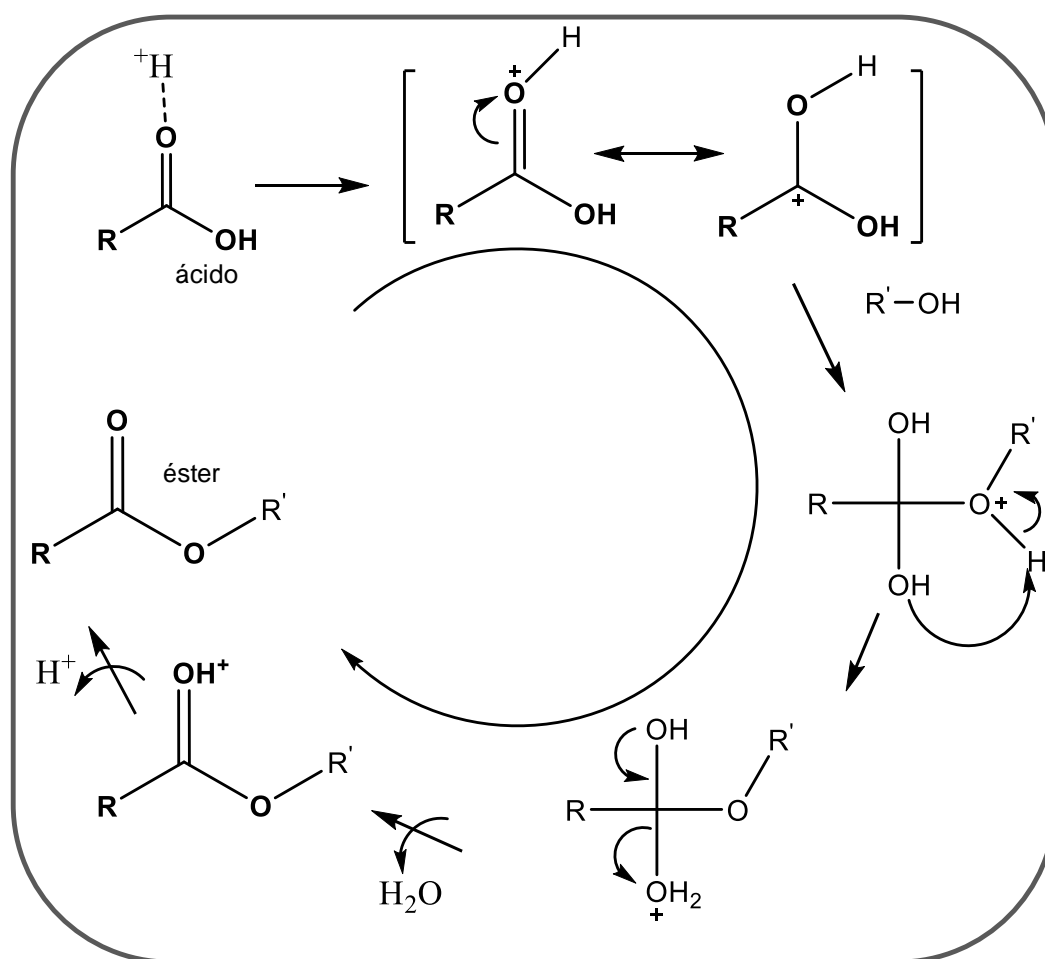


Figura 20: Mecanismo proposto para esterificação catalisada por ácido de Brønsted em meio homogêneo [109].

Catalisadores sólidos ácidos como, por exemplo, os baseados em compostos contendo tungstênio, podem ser considerados bastante interessantes para estas classes de reações, pois podem contribuir no mecanismo da reação com sítios ácidos de Lewis e de Brønsted, se diferenciando dos catalisadores que são comumente investigados nas reações de transesterificação ou esterificação.

Sólidos ácidos contendo sítios ácidos de Brønsted são amplamente relatados na literatura. Os sólidos e sílica do tipo SBA-15 funcionalizada com o grupo 3-mercaptopropil trimetoxisilano que foram oxidados com H_2O_2 para a produção de grupamento ácido sulfônico foram investigados na reação de transesterificação da tricárpilina e esterificação do ácido palmítico. Os sólidos com diferentes porosidades foram ativos nas reações, com uma conversão em ésteres metílicos mais pronunciada para a reação de esterificação, alcançando

frequências de *turnover* na faixa de 35 h^{-1} em condições brandas de reação, como a utilização de temperatura de 60°C ao final de 6 h [110].

O nosso grupo de pesquisa vem contribuindo com a comunidade científica na investigação de catalisadores sólidos ácidos, baseados em tungstênio e molibdênio, que apresentam como principal característica uma elevada acidez de Lewis, devido à presença das espécies em alto estado de oxidação (W^{6+}) e (Mo^{6+}) coordenados ao oxigênio [32,111-113].

O molibdato e o tungstato de sódio anidros são bons exemplos desta classe de catalisadores. Considerados oxossais de solubilidade extremamente baixa no meio de reação (alcoóis), a atividade catalítica de ambos em meio heterogêneo foi avaliada frente à transesterificação do óleo de soja obtendo-se altos rendimentos (acima de 96 %) e pureza (acima de 98 %) dos ésteres metílicos. Além disso, a capacidade de reciclagem foi avaliada e estes catalisadores mantiveram seu desempenho após vários ciclos. Entretanto, após cada reação de catálise, uma pequena parcela do catalisador foi perdida, despertando em nosso grupo de pesquisa o interesse pela heterogenização deste e de outros compostos ativos na transesterificação de triacilgliceróis em sólidos inorgânicos resistentes, inertes e de baixo custo, a fim de se evitar as perdas mássicas (mecânicas e de solubilização) observadas durante a recuperação do catalisador sólido do meio de reação [32,111].

No trabalho envolvendo a investigação do composto molibdato de sódio foi proposto um mecanismo de reação considerando o caráter ácido de Lewis do átomo de Mo no composto Na_2MoO_4 (Figura 21) [111]. Inicialmente no ciclo I a espécie A, representa o composto de (Mo^{6+}), que por possuir uma elevada acidez de Lewis pode polarizar a ligação OH do álcool levando a uma possível espécie B que, por meio de uma etapa de desprotonação leva à formação da uma espécie intermediária C que, espera-se, possua um elevado caráter nucleofílico. Desta forma, a espécie C pode atacar o grupo carbonila numa reação nucleofílica, seguida pela eliminação do H^+ para a produção da espécie D e, finalmente, formação de um mol de éster em cada ciclo do processo $[(\text{OH})\text{GOR}_2\text{OR}_3, (\text{HO})_2\text{GOR}_3]$. O ciclo II deve continuar até ocorrer a conversão de um mol de triacilglicerol em 3 mol de ésteres alquílicos juntamente com a formação de um mol de glicerol $((\text{HO})_3\text{G})$.

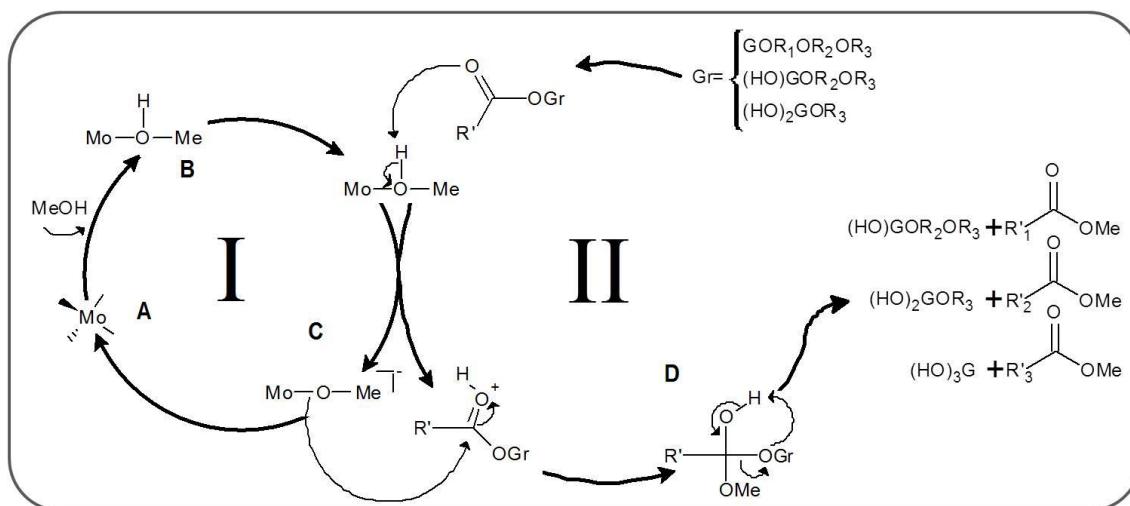


Figura 21: Mecanismo proposto para a reação catalítica de transesterificação de óleo de soja por metanol utilizando como catalisador o sólido Na_2MoO_4 . As espécies GOR representam a cadeia carbônica do éster alquílico [111].

Na sequência o composto tungstato de sódio foi imobilizado em matriz de sílica pelo processo sol-gel *in situ*. O sólido foi investigado na reação de transesterificação do óleo de soja com metanol e obteve-se rendimentos elevados próximos a 91 % em 24 h de reação sob condições solvotérmicas a 120 °C. O estudo permitiu avaliar a estabilidade e capacidade de reuso dos sólidos e observou-se que após o primeiro ciclo de reação, lavagem e recuperação do sólido, houve uma lixiviação considerável das espécies de tungstênio que foi acompanhado por um decréscimo no valor de conversão. Após um novo ciclo de reação pode-se observar ainda uma lixiviação das espécies de tungstênio sendo novamente acompanhado pelo decréscimo no valor da conversão chegando a valores próximos a sílica pura, mesmo o sólido apresentando uma quantidade consideravelmente elevada de tungstênio na matriz de sílica. Estes resultados levaram a concluir que as condições de síntese utilizadas promoveram a imobilização de uma pequena parte das espécies de tungstênio na superfície da sílica por meio de interações fracas que levaram a lixiviação durante o percurso da reação. Além disso, pode-se concluir que estas espécies foram as responsáveis pela atividade catalítica, sendo o restante das espécies inseridas, na matriz de sílica de alguma forma inacessível para o contato com os reagentes [32].

O sólido de sílica com diferentes concentrações de molibdênio preparado pelo processo sol-gel foi investigado na esterificação do ácido

láurico e oleico com metanol e etanol. Excelentes resultados de conversão em ésteres metílicos foram observados, na faixa de 97 % de conversão em 6 h de reação em sistema solvotérmico a 120 °C, utilizando tanto metanol quanto etanol. A acidez dos sólidos foi investigada e observou um aumento da acidez com a adição de molibdênio no sólido e foi acompanhado por um aumento nos valores de conversão. Para o sólido com maior acidez avaliou-se a capacidade de reuso e não houve redução significativa nos valores de conversão em pelo menos três ciclos de reação. Além disso, foi realizada uma investigação da cinética da reação e observou-se um comportamento típico de uma reação de pseudo-primeira ordem. A energia de ativação calculada para a reação de esterificação dos ácidos láurico e oleico foi da ordem de 60 kJ/mol, dentro da faixa esperada para esta classe de reações [112].

Mais recentemente uma série de sólidos do tipo WO_x/ZrO_2 foi investigada na reação de esterificação do ácido palmítico com metanol. Investigou-se como a concentração de W na superfície, bem como a temperatura de calcinação dos sólidos influenciou na formação das diferentes espécies de W dispersas na superfície da zircônia. Observou-se que os sólidos que se encontraram próximos da saturação da monocamada de zircônia pelas espécies de W apresentaram a maior acidez, e como consequência apresentaram os melhores valores de conversão em ésteres metílicos. Além disso, a reação seguiu um mecanismo catalisado basicamente por sítios ácidos de Brönsted [113]. Estes resultados serão discutidos com detalhes no capítulo 2 desta presente tese.

Estes resultados enfatizam o grande potencial que catalisadores sólidos podem representar para o processo de produção do biodiesel por meio das reações de esterificação de ácidos graxos e transesterificação de triacilgliceróis. Utilizando-se processos consideravelmente simples de preparação dos sólidos consegue-se obter materiais robustos que levam a estabilização das espécies cataliticamente ativas no suporte inorgânico. Essas características atraem muita atenção para estas classes de reações, pois estão relacionadas à obtenção de produtos de reação mais puros e pouco contaminados com resíduos do catalisador ou sub-produtos da catálise. Em consequência disso, espera-se uma redução de etapas de lavagem e purificação dos produtos, ou seja, redução de geração de resíduos, facilidade

de separação do catalisador ao final da reação para sua posterior reutilização em novas reações. Além disso, dependendo do catalisador idealizado, preparado e testado, obtenção de reações mais seletivas e eficientes em condições muitas vezes brandas. Todos estes fatores podem, a longo prazo, levar a processos tecnológicos mais eficientes e baratos de produção de biocombustíveis.

II. OBJETIVOS

II.1. Geral

Investigar compostos inorgânicos de baixa solubilidade em alcoóis, e ácidos graxos, que apresentem atividade catalítica nas reações de esterificação de ácidos graxos, de preferência utilizando materiais e métodos de baixo custo para uma rota sintética que leve a altas conversões e obtenção de ésteres de alta pureza, sem a necessidade de se utilizar os procedimentos onerosos de purificação.

II.2. Específicos

- Estudar o comportamento de compostos a base de tungstênio, como possíveis catalisadores para a esterificação de ácidos graxos.
- Sintetizar e caracterizar suportes inorgânicos a base de sílica pelo processo sol-gel hidrolítico.
- Desenvolver metodologias de imobilização dos compostos de tungstênio como o tungstato de sódio ou de amônio em matrizes inorgânicas (como sílica e zircônia), a fim de facilitar a sua recuperação após a reação catalítica para posterior reativação e reutilização em outra reação, ou ainda, para facilitar a utilização dos sólidos em reatores de fluxo contínuo.
- Estudar a possibilidade de reuso dos sólidos catalíticos investigados, uma vez que um dos maiores custos dos processos que utilizam catálise homogênea está associado ao consumo do catalisador.
- Investigar as propriedades ácidas dos sólidos e correlacionar com os resultados da atividade catalítica.

III. MATERIAIS UTILIZADOS

Todos os reagentes e solventes utilizados neste trabalho apresentavam grau comercial ou analítico sendo empregados sem tratamento prévio (Tabela 3). Após o uso, todos os reagentes foram descartados em recipientes apropriados para posterior tratamento para reutilização ou descarte final.

Tabela 3: Reagentes utilizados.

Composto	Observação
TEOS (tetraetilortosilicato) $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	Fluka
Ácido Clorídrico (HCl)	Synth (solução 36,5 %)
Éter diisopropílico ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OC}_3\text{H}_7$)	Synth
Metanol (CH_3OH)	Fisher Chemical (99,5 %)
Etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)	Synth (99,5 %)
Isopropanol ($(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$)	Synth (98 %)
Tungstato de sódio di-hidratado ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	Vetec (99 %)
Cloreto férrico hexa-hidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	Vetec (99%)
Cloreto ferroso tetra-hidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	Aldrich (99%)
Igepal CO-520 (Nonilfenil éter de polioxietileno-4- (C_9H_{19}) $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ n~5	Merck
Cicloexano (C_6H_{12})	A.C.S. (99,5%)
Hidróxido de sódio (NaOH)	Vetec (98 %)
Piridina ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)	Sigma-Aldrich (99 %)
Ácido Palmítico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$)	Sigma-Aldrich (99 %)
Di-hexil éter ($\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OC}_6\text{H}_{13}$)	Sigma-Aldrich (99 %)
Paratungstato de amônio ($(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6$)	Fluka (99 %)
Diclorometano (CH_2Cl_2)	Fisher Chemical grau HPLC
Palmitato de metila ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOCH}_3$)	Sigma-Aldrich (99 %)
Dodecilamina ($\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{N}$)	Sigma-Aldrich
Hidróxido de Zircônia ($\text{Zr}(\text{OH})_4$)	MelChemical
Pluronic P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{65}\text{EO}_{20}$)	Sigma-Aldrich
Ácido oleico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}(\text{CH})_2\text{COOH}$)	Vetec
Ácido Láurico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$)	Vetec
N-butilamina ($\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$)	Vetec
Hidróxido de amônio (NH_4OH)	Synth (28 %)

Todos os equipamentos utilizados estão disponíveis na Universidade Federal do Paraná, Cardiff University, Aston University e Universidade de Franca (Tabela 4).

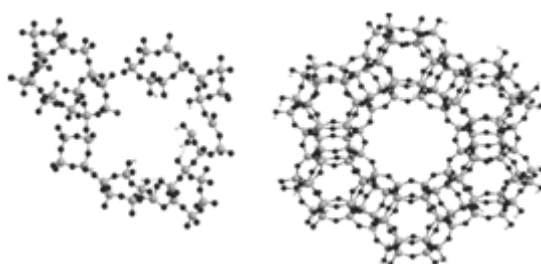
Tabela 4: Equipamentos e acessórios utilizados

Equipamento	Marca
Centrífuga 1000 rpm	Centribio
Evaporador rotatório	Fisaton
Estufas de 50 a 200 °C	Neouni
Agitador mecânico	Heidolph RZR1 (35-250 min. ⁻¹ , 280-2200 min ⁻¹)
Banho de Ultrassom	Ultrasoniccleaner – 1450 USC – UNIQUE
Agitador magnético com chapa aquecedora	Corning PC-420D
Mufla	Carbolite
Forno	Memmert
Estação de reação carrossel	Radley
Porta amostras de Teflon® para UV-Vis de sólido	Varian

CAPÍTULO 1

IMOBILIZAÇÃO DE COMPOSTOS DE TUNGSTÊNIO EM MATRIZES DE SÍLICA

Parte 1: matrizes de sílica amorfas e mesoporos



Parte 2: matrizes do tipo core-shell com sílica revestindo um núcleo magnético de magnetita



1. MÉTODOS

Esta sessão detalha as metodologias gerais e comuns à parte 1 e a parte 2 deste Capítulo 1. Os equipamentos utilizados estão disponíveis no Departamento de Química da UFPR, no Laboratório de Sólidos e Interface vinculado ao Departamento de Física da UFPR, ou em alguma das instituições mencionadas quando for o caso.

1.1. Métodos de caracterização

1.1.1. Difratometria de raios X (DRX)

Para as medidas de difração de raios X de pó, a amostra sólida de composto foi acomodada em uma placa de vidro adequada. As medidas foram realizadas no modo reflexão dentro da faixa $3 - 50^\circ$ (2θ), utilizando um difratômetro de raios X Shimadzu XRD-6000 operando a 40 kV e 30 mA ($\text{Cu-K}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$) com uma taxa de aquisição de $2^\circ/\text{min}$.

1.1.2. Difratometria de raios X de baixo ângulo

As medidas de difração de raios X de baixo ângulo para os sólidos SBA-15 e SBA-15W foram realizadas num difratômetro de raios X PANalytical X'pertPro operando com detector X'celerator ($\text{Cu K}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$) na faixa de $0,5$ a 10° (2θ). Equipamento disponível no European Bioenergy Research Institute (EBRI) na Aston University – UK.

1.1.3. Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)

As medidas por espectroscopia fotoeletrônica de raios X foram realizadas em um equipamento VG ESCA 3000 com pressão base de 2×10^{-10} mbar. A radiação empregada foi a do $\text{Mg K}\alpha$ (1253,6 eV) e a resolução dos dados adquiridos foi de 0,8 eV. A energia foi calibrada utilizando o nível de Fermi e o orbital 1s do carbono a 284 eV. Os espectros foram normalizados para uma intensidade máxima após a subtração dos ruídos de fundo.

1.1.4. Análise das propriedades texturais

A área superficial específica e o tamanho médio dos poros dos sólidos preparados foram determinados aplicando os métodos BET [114] e BJH [115], respectivamente, às correspondentes isotermas de adsorção de N₂ a 77K, as quais foram obtidas em um analisador de adsorção Micrometrics ASAP 2020. As amostras SA, SAW e HMS-W (0,1 g) foram previamente degaseificadas pelo tratamento a 180 - 200 °C até a pressão do sistema atingir 10 µmHg. Equipamento disponível no Laboratório Grupo Sol-Gel, na Universidade de Franca, SP. As amostras HMS, SBA-15 e SBA-15W foram obtidas em um porosímetro Quantachrome Nova 1200, onde aproximadamente 0,1 g das amostras foram previamente degaseificadas a 120 °C por 2 h. Equipamento disponível no European Bioenergy Research Institute (EBRI) na Aston University – UK.

1.1.5. Espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)

A ICP-OES foi utilizada para a determinação do teor de W para o sólido SAW. Esta análise foi realizada em um espectrômetro Thermo Scientific iCAP 6500. A concentração de W foi determinada pelo uso de uma curva de calibração externa a partir de soluções do padrão Na₂WO₄ e de ítrio como padrão interno. Equipamento disponível no Laboratório de Química Ambiental, no Departamento de Química da UFPR.

1.1.6. Espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As análises por FTIR das amostras contendo a *n*-butilamina foram realizadas em um espectrofotômetro Bomem spectrophotometer com discos de KBr misturados às amostras. A proporção mássica amostra/KBr foi mantida em 1:100, utilizando sempre KBr previamente seco. Os experimentos foram realizados no modo transmitância na faixa de 4000 - 400 cm⁻¹, com a resolução de 2 cm⁻¹ e acúmulo de 32 scans.

1.1.7. Microscopia eletrônica de varredura (SEM/EDX/BSD)

As análises de microscopia eletrônica de varredura, elétrons retroespalhados e espectrometria de energia dispersiva de raios X difração de (MEV/EDX/BSD), foram conduzidas nos equipamentos JEOL/JSM-6360LV. Uma pequena quantidade de amostra foi posicionada em um suporte e em seguida submetida ao processo de metalização (depósito de uma pequena quantidade de pó de ouro sobre as amostras).

1.1.8. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

As análises de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram conduzidas nos equipamentos JEOL/JEM 1200 EXII com uma tensão de 100 kV ou 120 kV. Aproximadamente 5 mg das amostras sólidas foram dispersos em etanol com auxílio de um banho de ultrassom. O processo de deposição ocorreu, depositando uma gota da suspensão sobre a grade de cobre (Copper Grids, 300 Mesh), de modo que as partículas do sólido ficassem retidas no suporte após a secagem. Equipamentos disponíveis no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR.

1.2. Determinação da acidez dos sólidos pelo ensaio de adsorção de *n*-butilamina [116]

A natureza dos sítios ácidos nos sólidos preparados foi avaliada por FTIR. Os sólidos foram inicialmente submetidos à adsorção de *n*-butilamina de acordo com o esquema ilustrado na Figura 22, num processo em etapas. Aproximadamente 50 mg de cada sólido foi transferido para o tubo em U, sendo levado ao banho de silicone a 150 °C sob fluxo de argônio, permanecendo por 1 h. Em seguida a temperatura foi reduzida para 100 °C, sendo então iniciada a passagem dos vapores de *n*-butilamina sob fluxo de argônio variando o tempo de 30 min, 1, 2, 3 e 4 h de adsorção. Ao final de cada tempo de adsorção, os sólidos permaneceram por mais 30 min sob fluxo de argônio para eliminar moléculas de *n*-butilamina fisicamente adsorvidas. Os sólidos foram então armazenados em frascos do tipo *ependorf*.

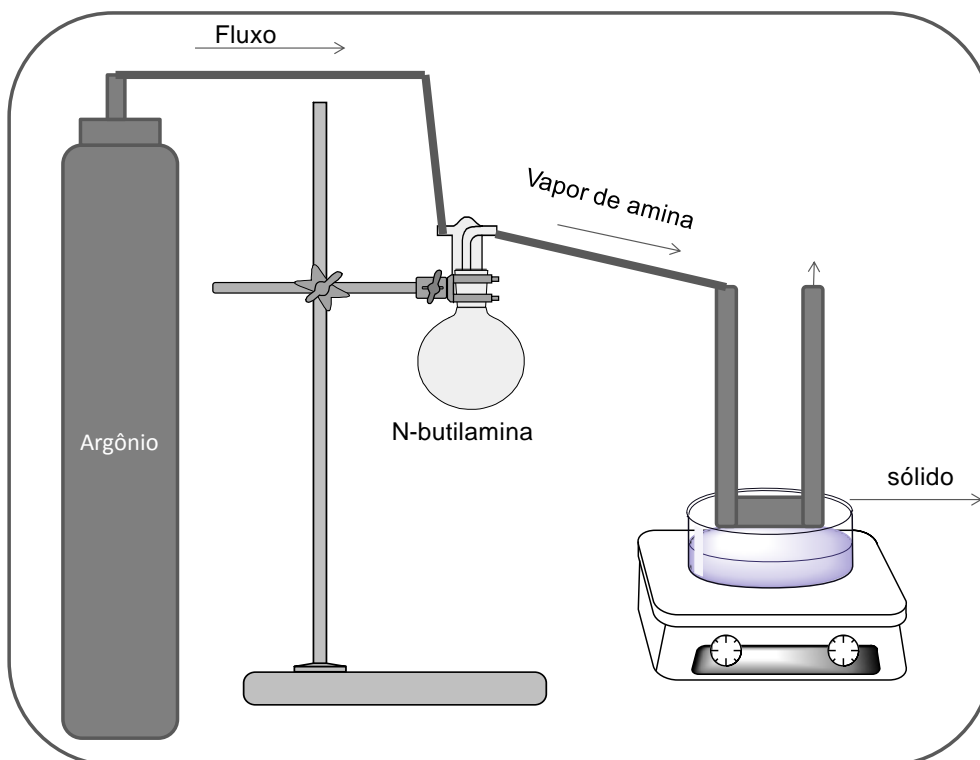


Figura 22: Esquema da aparelhagem utilizada no procedimento de adsorção da *n*-butilamina para posterior determinação da força e distribuição dos sítios ácidos.

1.3. Investigação da atividade catalítica na reação de esterificação do ácido palmítico com metanol

Foi utilizado um sistema fechado para operação sob pressão de vapor do metanol, constituído de um reator de teflon acoplado a um vaso de aço inox hermeticamente fechado (Figura 23), onde a pressão do meio de reação é referente à pressão de vapor do álcool e pode ser determinada pela Equação de Antoine [117].

$$\log P = A - \left(\frac{B}{T + C} \right)$$

Onde: P = pressão de vapor do líquido, T = temperatura do líquido e A, B e C = constantes de Antoine para o líquido.

Utilizou-se o ácido palmítico (fórmula molecular $C_{16}H_{32}O_2$). As reações foram realizadas a partir de uma determinada quantidade do ácido, seguidas da adição do volume proporcional de metanol e do catalisador.

As condições utilizadas nestas reações foram: a) proporção em quantidade de matéria metanol:ácido de 12:1, b) quantidade de catalisador utilizada de 10 % de sólido de sílica em relação a massa de ácido e c) temperatura do banho estabilizada a 120 °C e uma pressão aproximadamente de 6 bar de acordo com a equação de Antoine.



Figura 23: Sistema solvotérmico utilizado nos testes de avaliação da atividade catalítica nas reações de esterificação.

1.4. Caracterização dos ésteres metílicos

O grau de conversão dos ácidos aos ésteres, a partir das reações de esterificação obtidas sob pressão de vapor do metanol, foi determinado por simples titulação de uma alíquota do produto de reação com solução 0,01 mol/L de NaOH previamente padronizada (norma AOCS Ca-5a-40 [118]), sendo o grau de conversão calculado a partir da seguinte Equação:

$$Convers\tilde{a}o(\%) = 100 - Acidez = 100 - \left(\frac{V_{NaOH} \times [NaOH] \times MM_{\acute{a}cido}}{m_a} \right) \times 100$$

Onde:

V_{NaOH} = Volume da solução NaOH;

$[\text{NaOH}]$ = Concentração molar da solução NaOH (mol/L);

$MM_{\text{ácido}}$ = Massa molecular do ácido graxo (256,42 g/mol para o ácido palmítico);

M_a = massa da amostra de éster (g).

PARTE 1: MATRIZES DE SÍLICA PREPARADAS PELO PROCESSO SOL-GEL AMORFAS E MESOPOROSAS

1.5. Procedimentos experimentais

1.5.1. Preparação da matriz de sílica amorfa pelo processo sol-gel hidrolítico

1.5.1.1. Imobilização de composto de tungstênio em matriz de sílica *in situ*

O sólido de sílica contendo o tungstato de sódio foi preparado por meio da reação de hidrólise e condensação do tetraetilortosilicato (TEOS) em meio alcoólico (etanol) e aquoso na presença de catalisador ácido (HCl), seguindo metodologia conhecida [32,119,120]. A sílica foi preparada também na ausência do tungstato de sódio.

O sólido denominado SAW foi preparado de acordo com o procedimento descrito a seguir: em um erlenmeyer 5 mL de TEOS foram misturados em 4 mL de isopropanol sob agitação magnética, adicionou-se a solução ácida do tungstato de sódio gota a gota (563 mg do tungstato de sódio em 6,5 mL de água desionizada seguidos da adição de 2 gotas de HCl concentrado). A mistura foi mantida sob agitação por 1 h a 40 °C e seco em estufa a 80 °C. O sólido foi filtrado e lavado com água desionizada até pH neutro para a remoção do composto de tungstênio não imobilizado. Em seguida o sólido foi seco em estufa a 100 °C. O mesmo procedimento foi feito na ausência do composto de tungstênio visando obter o sólido de sílica pura para ser utilizado em reações controle nos processos catalíticos, sendo este denominado SA. Um esquema representativo das etapas de síntese está apresentado na Figura 24.

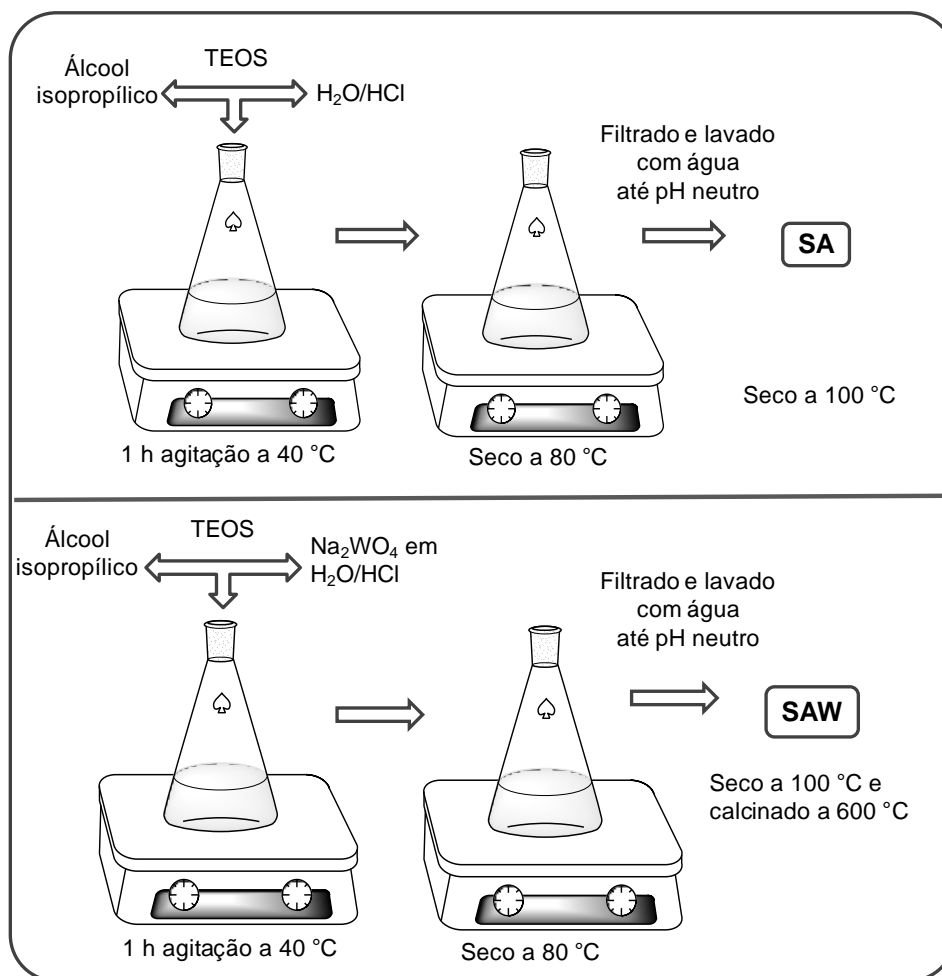


Figura 24: Esquema representativo das etapas de síntese dos sólidos de sílica amorfos SA e SAW.

1.5.2. Preparação da matriz de sílica mesoporosa pelo processo sol-gel hidrolítico pela adição de direcionadores de estrutura

1.5.2.1. Matriz de sílica do tipo HMS

O sólido de sílica do tipo HMS (hexagonal mesoporous sílica) foi preparado utilizando-se como direcionador de estrutura a dodecilamina, segundo metodologia conhecida, conforme ilustrado na Figura 25 [54,121]. Em um béquer foram adicionados 13,7 mL de água desionizada, 13,9 mL de etanol e 1,38 mL de dodecilamina (surfactante direcionador), sendo em seguida adicionados 6 mL de TEOS e a mistura permaneceu sob agitação por 18 h a temperatura ambiente sendo mantidos em repouso até o final de 24 h. O sólido formado foi filtrado e lavado com água desionizada, seco em estufa à $80\text{ }^\circ\text{C}$ e

submetido a um tratamento térmico para a eliminação do surfactante à 600 °C por 3 h a uma taxa de aquecimento de 1 °C/min, sendo este denominado HMS.

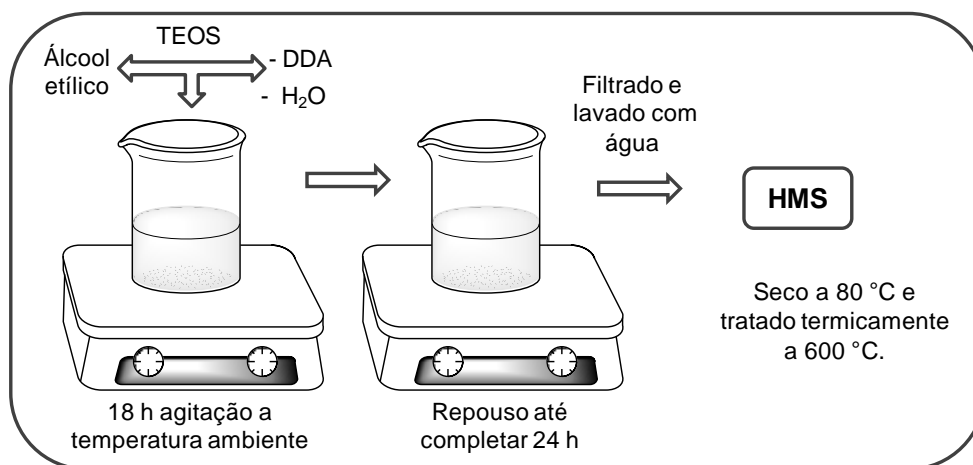


Figura 25: Esquema representativo das etapas de síntese do sólido de sílica mesoporoso HMS.

1.5.2.2. Matriz de sílica do tipo SBA-15

O sólido do tipo SBA-15 (Santa Barbara Amorphous) foi preparado segundo metodologia descrita por Zhao e colaboradores, utilizando como direcionador de estrutura o copolímero tribloco composto por blocos de poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno)[EO₂₀PO₆₅EO₂₀], denominado de Pluronic P123, conforme ilustrado na Figura 26 [53]. Em um frasco de prolipropileno foram adicionados 25 g do polímero direcionador, 187,5 mL de água desionizada e 625 mL de HCl 2 mol/L. A solução foi mantida sob agitação a 35 °C por 24 h. Em seguida adicionou-se o TEOS e manteve-se sob agitação por mais 24 h a 35 °C. A mistura foi envelhecida por 24 h em estufa a 80 °C. O sólido foi filtrado e lavado com água desionizada, seco em estufa a 80 °C e calcinado a 550 °C por 6 h numa taxa de aquecimento de 0,5 °C/min para a remoção lenta do surfactante, sendo denominado de SBA-15.

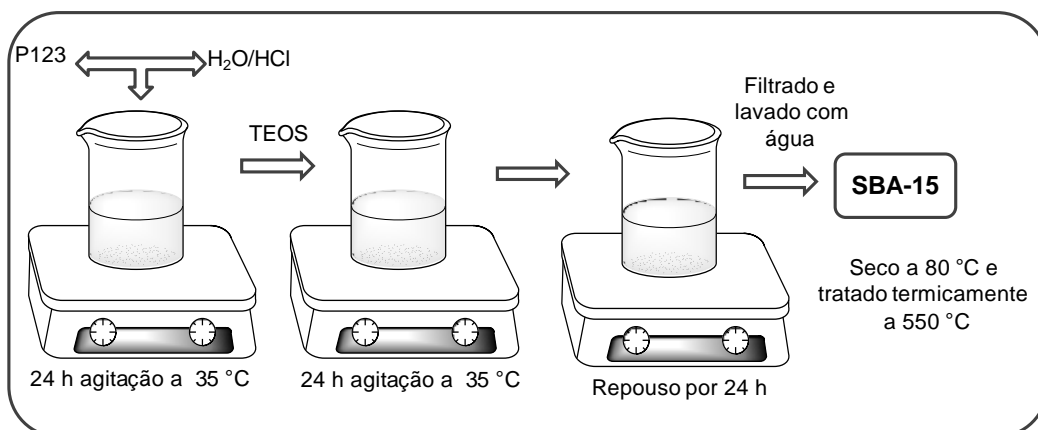


Figura 26: Esquema representativo das etapas de síntese do sólido de sílica mesoporoso SBA-15.

1.5.2.3. Imobilização dos compostos de tungstênio nas matrizes de sílica mesoporosas por impregnação aquosa

Os sólidos de sílica mesoporosas HMS e SBA-15 contendo tungstênio foram preparados por meio da impregnação aquosa de uma solução de paratungstato de amônio (APT) sobre os sólidos uma relação mássica de 15 % de tungstênio em relação à massa do sólido de sílica, conforme ilustrado na Figura 27. Em um balão de fundo redondo foi adicionado 1,01 g dos sólidos de sílica e uma solução de 0,208 g de APT em 20 mL de água desionizada e manteve-se sob agitação por 15 h a temperatura ambiente. Os sólidos denominados HMS-W e SBA-15W foram submetidos a tratamento térmico a 600 °C por 4 h.

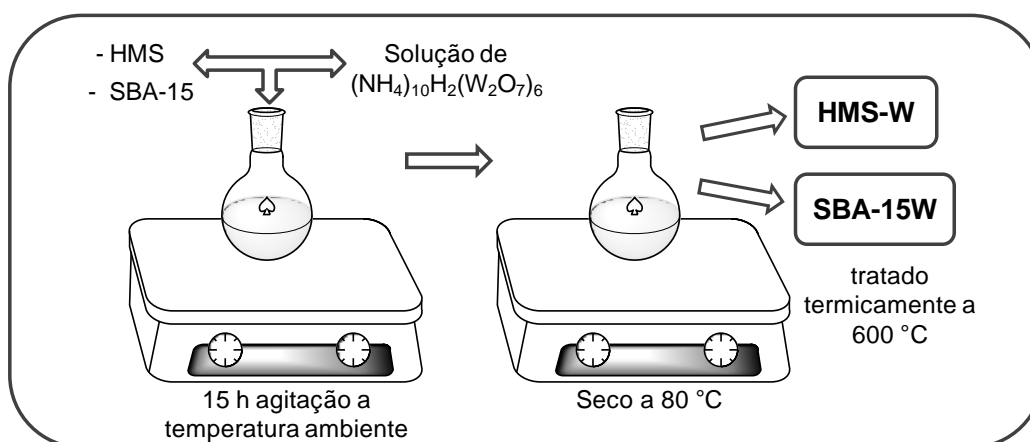


Figura 27: Esquema representativo das etapas de síntese dos sólidos de sílica mesoporosos HMS-W e SBA-15W.

1.6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

1.6.1. Caracterização dos sólidos preparados pelo processo sol-gel hidrolítico

A preparação de sílica pelo processo sol-gel utilizada neste trabalho ocorre por meio das reações de hidrólise e condensação. O reagente TEOS (tetraetilortosilicato) foi utilizado como fonte de silício, seguindo um mecanismo catalisado por ácido.

O processo sol-gel empregado neste trabalho foi utilizado devido às vantagens associadas a ele, como a simplicidade do método, a possibilidade de controle da morfologia e as condições brandas de reação que levaram a formação de sólidos de sílica pura e sílica contendo as espécies cataliticamente ativas de tungstênio. A denominação utilizada para os sólidos de sílicas como sólidos amorfos e mesoporosos foi feita com o intuito de facilitar o reconhecimento destes durante o texto, pois ambos os sólidos de sílica são amorfos. Os sólidos de sílica denominados de mesoporosos da mesma forma apresentam estrutura amorfa, porém estes apresentam um ordenamento estrutural com relação aos poros.

A imobilização do composto de tungstênio pelo método *in situ* tem se mostrado satisfatório com relação à quantidade de espécies de tungstênio imobilizadas. A rota de síntese em meio ácido, foi utilizada devido à alta solubilidade do tungstato de sólido e também pela possibilidade de formação de espécies poliméricas de tungstênio, que se formam em meio ácido [27,32]. Além disso, acredita-se que a síntese da sílica em meio ácido favorece a imobilização das espécies aniônicas de (WO_4^{2-}) devido à formação de intermediários de sílica carregados positivamente, que são formados durante as etapas de hidrólise e condensação do TEOS. Sendo assim a interação entre estas espécies seria facilitada, onde o (WO_4^{2-}) poderia agir como um nucleófilo levando a formação de espécies do tipo Si-O-W-O-Si, ou seja, o tungstênio poderia fazer parte da rede inorgânica. Por outro lado parte das espécies de tungstênio foi somente dispersas na superfície da matriz de sílica [32,42,112].

O método de imobilização das espécies de tungstênio por impregnação aquosa após a formação do suporte de sílica também pode ser considerado

bastante interessante, devido à simplicidade do método e a utilização de água como solvente. Estes fatores são considerados como grandes vantagens tanto do ponto de vista técnico como da química verde. Além disso, espera-se que por este método que as espécies e tungstênio tenham sido dispersas na superfície da matriz de sílica, levando a formação de espécies poliméricas de tungstênio após o tratamento térmico a 600 °C. A presença de espécies cataliticamente ativas dispersas na superfície de um suporte é uma característica considerada fundamental para um bom desempenho catalítico, visto que a reação em meio heterogêneo ocorre na superfície do suporte.

Com relação aos sólidos de sílica mesoporosa, sabe-se que os surfactantes adicionados durante o processo sol-gel tem o papel de agir como direcionadores da estrutura da rede de sílica promovendo a formação de materiais altamente organizados e com porosidade controlada, como consequência estes materiais tendem a apresentar alta área superficial específica e estreita distribuição de tamanho poro como pode ser observado nas técnicas de caracterização apresentadas na sequência.

1.6.1.1. Análise textural

As informações relacionadas às propriedades texturais dos sólidos foram obtidas por meio das medidas de adsorção de N₂, onde com as isotermas de adsorção (Figuras 28 e 29) podem-se obter os valores de área superficial específica (S_{BET}), volume de poro (V_p) bem como os diâmetros médios de poros (D_p) (Tabela 5). Além disso, podem-se obter as curvas de distribuição de poros (Figura 30).

Tabela 5: Propriedades texturais dos sólidos preparados utilizando matrizes de sílica.

Sólido	Tratamento térmico (°C)	W (%) Bulk	W(%) Superficial ^c	S _{BET} (m ² /g)	D _p (nm)	V _p (cm ³ /g)
SA	120	-	-	370	2,2	0,22
SAW	600	5,63 ± 0,85 ^a	0,62	21	11,2	0,22
HMS	600	-	-	1072	2,02	0,89
HMS-W	600	11,34±3,89 ^b	nd	511	2,41	0,72
SBA-15	550	-	-	1016	5,05	0,79
SBA-15W	550	11,39±4,46 ^b	9,63	385	5,05	0,51

S = Área superficial específica; D_p = diâmetro de poro; V_p = volume de poro; a = ICP-OES; b = EDX; c = XPS; nd = não determinado; (–) = não determinado, pois não contém o composto de tungstênio.

A Tabela 5 apresenta os resultados obtidos das medidas de adsorção de N₂, que mostram as diferenças nos valores de área superficial específica (S_{BET}), diâmetro médio de poro (D_p) e volume de poro (V_p) para os sólidos de sílica, além da caracterização quantitativa de tungstênio imobilizado na matriz do sólido.

De acordo com os dados de área superficial específica, observa-se claramente que a adição dos surfactantes durante a formação dos sólidos promoveu a formação de matrizes de sílica (HMS a SBA-15) com área superficial muito superior (1072 e 1016 m²/g respectivamente), diferentemente para os sólidos de sílica obtidos pelo processo sol gel (SAW e SA). Este comportamento já era esperado visto que o mecanismo de formação das micelas durante o processo de formação da sílica leva a uma estruturação altamente organizada e ordenada, que influencia os resultados de área superficial. Valores de área superficial variando de 600 até 1000 m²/g são comuns para esta classe de sólidos [53,54,121].

Tanev e Pinnavaia relataram em seu trabalho a síntese de sílica do tipo HMS com valores de áreas superficiais de 1000 e 1150 m²/g e diâmetros de poro de 2,4 e 2,7 nm [54].

Zhao e colaboradores relataram a síntese de sílicas do tipo SBA-15 sintetizadas sob diferentes condições onde os valores de áreas superficiais variaram entre 630 e 1040 m²/g e valores de diâmetros de poros na faixa de 4,6 até 10 nm e volumes de poros variando de 0,56 até 1,19 cm³/g [53]. Estes

dados indicam que as sílicas mesoporosas preparadas neste trabalho foram satisfatoriamente sintetizadas.

Pode-se observar ainda nos dados apresentados na Tabela 5 que a imobilização das espécies de tungstênio levou a uma redução nos valores de área superficial para todos os sólidos (SAW, HMS-W e SBA-15W). Este fato pode ser interpretado considerando a presença das espécies de tungstênio na superfície da sílica, o que provoca um impedimento ao acesso das moléculas de N_2 aos poros da sílica durante a medida de adsorção.

No entanto, pode se observar uma redução mais significativa para o sólido SAW, o qual a imobilização se deu pelo método *in situ*. Para este sólido a imobilização de aproximadamente 5 % de tungstênio na matriz de sílica levou a uma redução no valor de área superficial de $370 \text{ m}^2/\text{g}$ para a $21 \text{ m}^2/\text{g}$, uma redução de aproximadamente 17 vezes. Além disso, pode-se observar que somente uma pequena quantidade de tungstênio ficou imobilizada na superfície, apontando para uma quantidade de 0,62 % de W. Provavelmente as espécies de tungstênio tenham sido englobadas no interior da sílica, ou tenham obstruído os poros da matriz inorgânica, contribuindo para a redução da área superficial específica [32]. Outra possibilidade é que as espécies de tungstênio tenham feito parte da rede de sílica formando ligações do tipo Si-O-W-Si-O, que possa ter levado a uma desordem no sistema levando a formação de material denso e com pequena área superficial específica [32].

Com relação aos sólidos mesoporosos (HMS-W e SBA-15W) observa-se também uma redução nos valores de área superficial com a imobilização das espécies de tungstênio na ordem de 10 %. Porém esta redução não foi tão significativa quanto para o sólido amorfo SAW. Para o sólido HMS-W observou-se uma redução de $1072 \text{ m}^2/\text{g}$ para $511 \text{ m}^2/\text{g}$, uma redução de praticamente duas vezes. Para o sólido SBA-15W observou-se uma redução um pouco mais pronunciada em comparação ao sólido mesoporoso HMS-W, chegando a $385 \text{ m}^2/\text{g}$ após a imobilização de aproximadamente 10 % de tungstênio na superfície. Esta redução mais pronunciada para o sólido SBA-15W pode estar relacionada com sua estrutura porosa, pois sabe-se que este tipo de sólido apresenta microporos interligando os canais mesoporos, logo possivelmente as espécies de tungstênio tenham obstruído estes poros, levando a uma redução

mais pronunciada do que o sólido HMS-W que não tem tendência de formação de microporos na sua estrutura [49,53].

A isoterma de adsorção de N_2 mostra a relação entre a quantidade de gás adsorvido ou dessorvido por um sólido, a uma temperatura constante, em função da pressão do gás (Figura 28 e 29). O formato da isoterma fornece muitos detalhes sobre as características do sólido. Por convenção, a quantidade de gás adsorvido é expressa pelo seu volume, enquanto que a pressão é expressa pela pressão relativa P/P_0 [47].

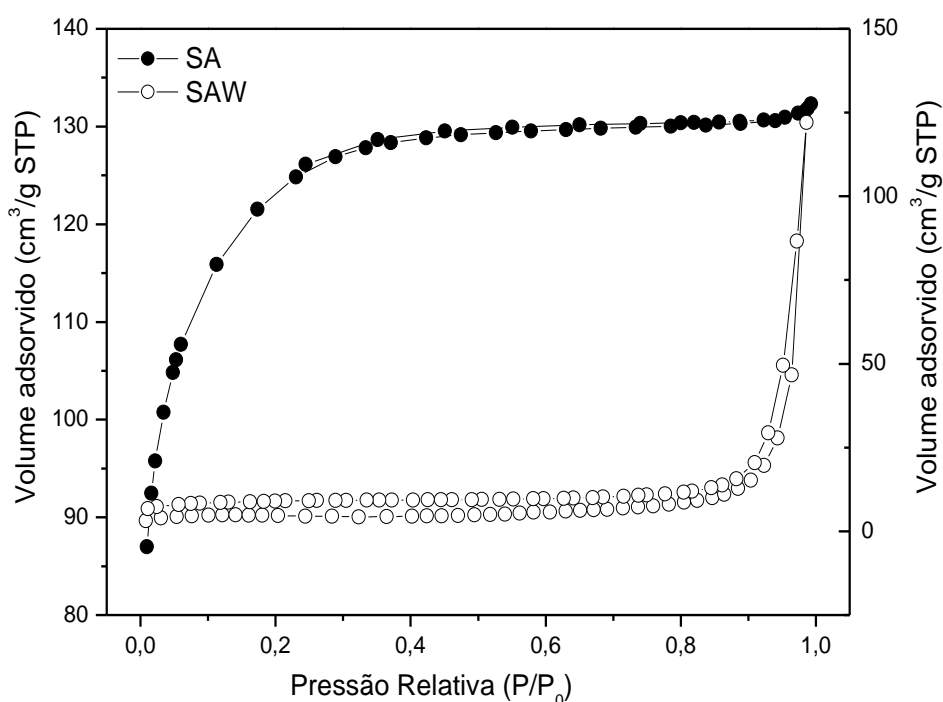


Figura 28: Isotermas de adsorção de N_2 para os sólidos de sílica amorfa SA e SAW sintetizados neste trabalho.

De acordo com as isotermas de adsorção de N_2 é possível observar as diferenças entre os sólidos de sílica preparados (Figura 28). Para os sólidos amorfa (SA e SAW) pode ser observada uma mudança significativa no perfil de adsorção de volume de N_2 com o aumento da pressão. Para o sólido de sílica pura SA observa-se a formação de uma isoterma do *Tipo I*, típica de sólidos microporosos, onde se observa um significativo aumento na quantidade de volume adsorvido em um pequeno intervalo de pressão, observa-se um máximo de adsorção em uma pressão relativa (P/P_0) pouco superior a 0,2,

indicativo de total preenchimento dos microporos. Este fato explica o pequeno valor de volume de poro encontrado para este sólido de $0,22 \text{ cm}^3/\text{g}$ (Tabela 5) [47,122].

Para o sólido amorfo SAW (Figura 28) observa-se uma isoterma do *Tipo II* característica de sólidos macroporosos (diâmetro de poros maiores que 50 nm) ou ainda não porosos. Visto que este sólido não se enquadra como sólido macroporoso e a ausência de histerese significativa, sugerem que este seja praticamente desprovido de poros [122,123].

Os sólidos HMS e SBA-15 apresentaram isotermas do *Tipo IV* principalmente por apresentar o fenômeno de histerese que pode ser atribuído à pressão capilar que ocorre dentro dos mesoporos (Figura 29). Essa condensação capilar impede que o gás condensado nos poros se desorva à mesma pressão a que este se adsorveu. De acordo com a classificação da IUPAC, essa isoterma é típica de sólidos mesoporosos. Observa-se a presença de dois platôs de adsorção, indicativos de adsorção em multicamadas.

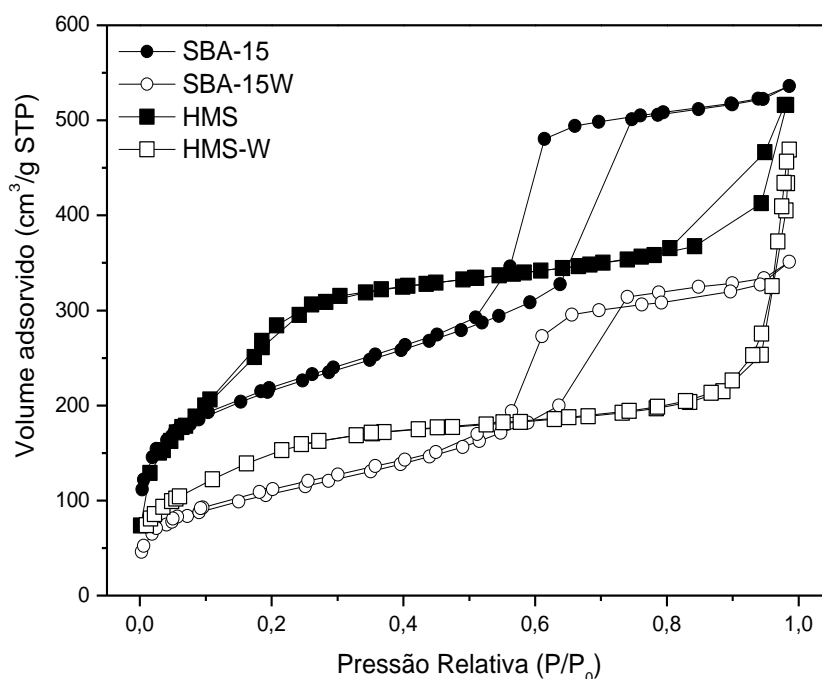


Figura 29: Isotermas de adsorção de N_2 para os sólidos de sílica mesoporosos sintetizados neste trabalho.

Na isoterma referente aos sólidos SBA-15 e SBA-15W (Figura 29) observa-se uma histerese H1 que é indicativa da presença de poros uniformes e estreita distribuição de tamanho de poros, que pode ser confirmada na Figura

30 que apresenta as curvas de distribuição de poros para os sólidos mesoporosos. Para estes sólidos observa-se que os mesoporos se encontram na faixa de 5 nm [47,122].

Para o sólido HMS (Figura 29) observa-se uma histerese H3 que é indicativa da presença de poros menos uniformes se comparados aos sólidos que apresentam histerese H1 (SBA-15). Porém pode-se observar uma estreita curva de distribuição de poros para o sólido HMS (Figura 30). No entanto, para o sólido HMS-W não se observa praticamente o efeito de histerese o que indica uma perda da uniformidade dos poros, ou ainda pode ser atribuído à diminuição no volume de poro, depois da imobilização das espécies de tungstênio na superfície da sílica.

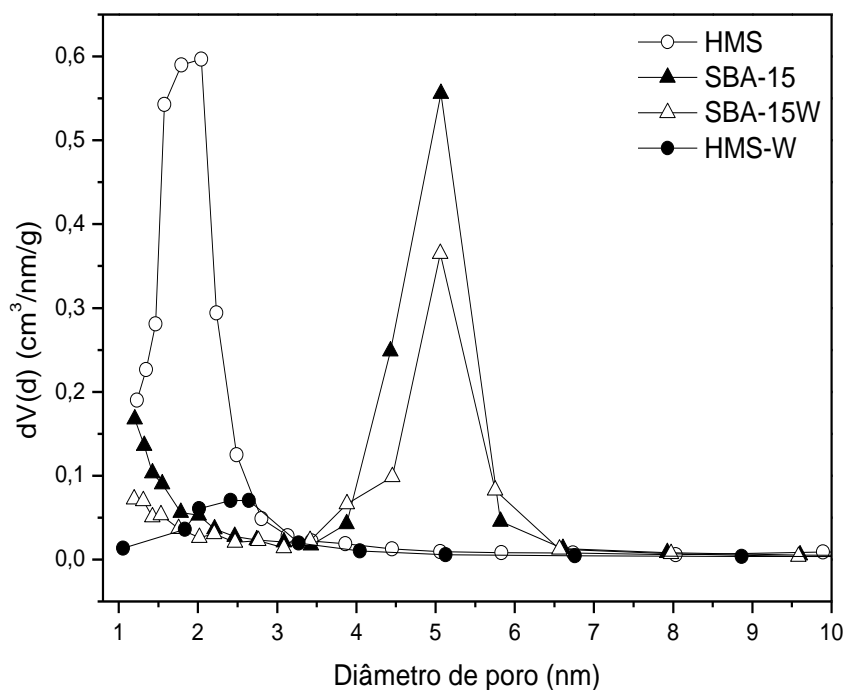


Figura 30: Curvas de distribuição de poro para os sólidos de sílica mesoporosa preparados neste trabalho.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 5 pode-se observar uma redução do volume de $0,89 \text{ cm}^3/\text{g}$ para a HMS e $0,72 \text{ cm}^3/\text{g}$ para o sólido HMS-W. A redução do volume de poro também foi acompanhada por um leve aumento no diâmetro de poro, que pode ter ocorrido devido à presença das espécies de tungstênio dentro dos poros.

Esta perda de porosidade pode ser confirmada pela curva de distribuição de poro, onde se observa uma redução mais significativa na curva em relação

aos outros sólidos. Para o sólido SBA-15W observa-se claramente o mesmo efeito de histerese H1, como para o sólido SBA-15, evidenciando a preservação da estrutura mesoporosa aberta, após a imobilização das espécies de tungstênio. Este fato é indicativo de que tanto os canais mesoporosos quanto as espécies de tungstênio se encontram acessíveis [122,124,125].

Outro fato que chama atenção nas isotermas das matrizes HMS e SBA-15 é a variação do volume máximo de gás adsorvido. Este volume está intimamente relacionado com a capacidade máxima de adsorção do sólido ($P/P_0 \sim 1$) sendo esta associada diretamente à quantidade total de poros existente no sólido [122]. O grande volume de N_2 adsorvido, principalmente para o sólido HMS está de acordo com o valor de volume de poro apresentado na Tabela 5 de $0,89 \text{ cm}^3/\text{g}$. Além disso, observa-se uma redução na quantidade de volume adsorvido com a imobilização das espécies de tungstênio (HMS-W e SBA-15W) que está de acordo com a redução nos valores de volume de poros apresentado na Tabela 5.

Para o sólido SBA-15W observa-se que o volume de poro sofreu uma redução, porém o diâmetro de poro permaneceu o mesmo, diferentemente do sólido HMS-W. Este fato sugere que as espécies de tungstênio tenham sido imobilizadas nos microporos da estrutura ou ainda uma maior estabilidade da estrutura porosa do sólido SBA-15.

Estas características discutidas, como a estreita distribuição de poro e a estrutura mesoporosa ordenada, tornam os sólidos preparados neste trabalho muito promissores para a aplicação como suporte para o uso em catálise heterogênea.

1.6.1.2. Difratometria de raios X de pó

A Figura 31 apresenta os difratogramas de raios X para os sólidos de sílica preparados neste trabalho. Observa-se para todos os sólidos preparados pelo processo sol gel a presença de um halo amorfo na região de 20 a 30° em 2θ , referente à estrutura da sílica amorfa. Para os sólidos mesoporosos a estrutura porosa é ordenada, porém as paredes de sílica, da mesma forma, apresenta uma estrutura amorfa.

Para os sólidos de sílica com as espécies de tungstênio imobilizadas observa-se uma diferença entre os difratogramas (Figura 31). Para o sólido SAW onde a imobilização se deu pelo método *in situ*, não se observa picos de difração que possam ser atribuídos às espécies de tungstênio. Este fato é mais um indicativo de que uma grande parte dos átomos de W possam estar participando da estrutura amorfa da sílica com ligações covalentes do tipo Si-O-W-O-Si, que não são detectáveis por difratometria e raios X [32].

Para os sólidos mesoporosos ordenados de HMS-W e SBA-15-W onde a imobilização das espécies de tungstênio se deu por impregnação aquosa, pode-se observar (Figura 31) a presença de picos de difração referente aos planos de difração característicos do WO_3 principalmente os picos em $23,1^\circ$ (plano 001), $23,59^\circ$ (plano 020), $24,38^\circ$ (plano 200), $26,5^\circ$ (plano 120) e $34,1^\circ$ (plano 201) em 2θ . O tratamento dos sólidos a 600°C foi suficiente para promover a decomposição do precursor de paratungstato de amônio e levar a formação de óxidos de tungstênio, sendo que o mais estável é o WO_3 com célula unitária monoclinica de acordo com banco de dados JCPDS [126].

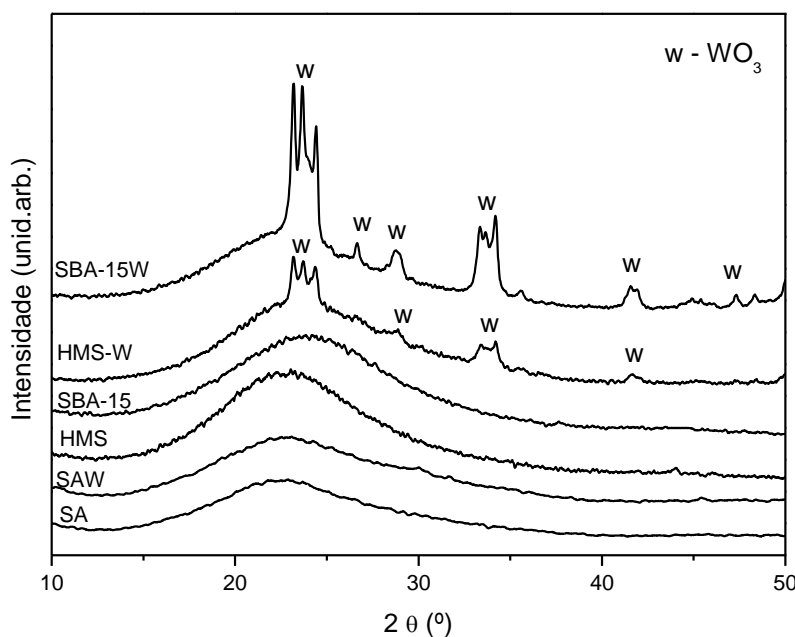


Figura 31: Difratogramas de raios X para os sólidos de sílica preparados pelo processo sol-gel.

Considerando que o arranjo estrutural dos sólidos mesoporosos não é cristalino, o único fator de ordem estrutural é o arranjo periódico dos poros do material. Esse ordenamento homogêneo pode ser observado por meio da

difração de raios X em baixo ângulo na região de 2° em 2θ (Figura 32). Pode-se observar para o sólido SBA-15 e SBA-15W (Figura 32 a) os principais picos de difração em $1,01^\circ$, $1,72^\circ$ e $1,97^\circ$ referentes ao sólido SBA-15 e $1,07^\circ$, $1,72^\circ$ e $2,07^\circ$ para o sólido SBA-15W, que podem ser atribuídos aos planos de difração com índices de Miller (hk0) de (100), (110) e (200) respectivamente. Estes planos de difração são característicos de um arranjo hexagonal 2D de mesoporos cilíndricos pertencente ao grupo espacial $p6mm$ conforme a representação esquemática da Figura 33. Para o sólido SBA-15W observa-se que presença das espécies de tungstênio imobilizadas na superfície da sílica levou a uma significativa redução da intensidade dos picos de difração com um leve deslocamento, porém o arranjo estrutural hexagonal 2D foi mantido [53,127].

Zhao e colaboradores observaram por meio do difratograma de raios X de baixo ângulo a presença de picos de difração em (110) e (200) bem definidos que foram relacionados a uma maior ordenação do material [53].

Jaroniec e colaboradores observaram por meio dos difratogramas de raios X, bem como por porosimetria, uma variação no grau de ordenamento da estrutura hexagonal dependendo das condições de síntese como temperatura e remoção do surfactante por lavagem ou calcinação, esta variação foi acompanhada da alteração na intensidade dos picos de difração (110) e (200) [128].

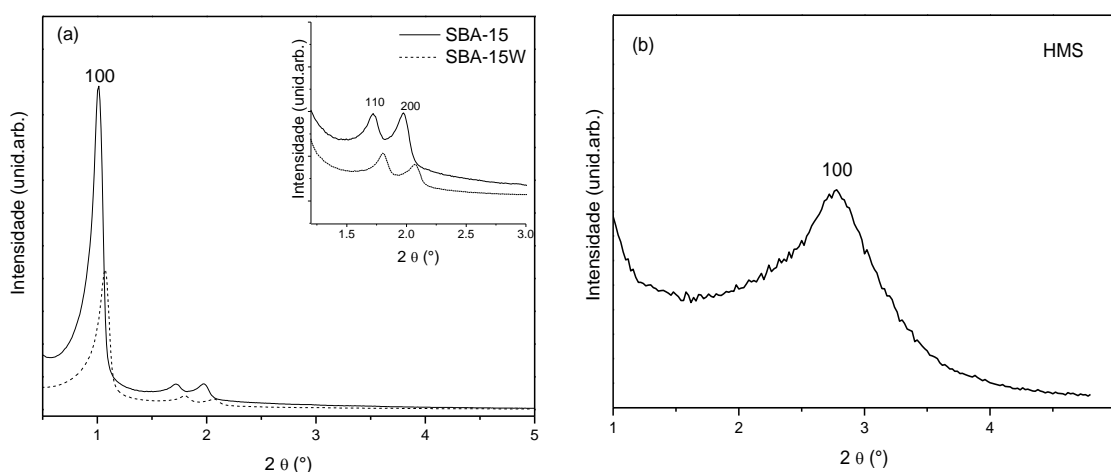


Figura 32: Difratogramas de raios X em região de baixo ângulo: (a) sólidos SBA-15 e SBA-15W e (b) sólido HMS.

No sólido HMS pode-se observar apenas um pico de difração em 2,78° referente ao plano de difração (100). O aparecimento de apenas um pico de difração indica desordem na estrutura mesoporosa e não permite atribuir uma estrutura cristalina típica [58,125,129]. Para o sólido HMS-W não foi observado nenhum pico de difração nesta região de baixo ângulo, possivelmente devido ao baixo grau de ordenamento dos mesoporos, como já observado nos dados das análises texturais.

De acordo com os dados cristalográficos pode-se obter os parâmetros de rede da mesoestrutura que são representados pela distância interplanar (d_{100} referente ao principal plano de difração (100), que apresenta a maior intensidade) e o parâmetro de célula unitária hexagonal (a_0) que se relaciona com a distância entre os planos que passam por dois poros cilíndricos adjacentes, conforme representação esquemática apresentada na Figura 33 [53,130]. Para a SBA-15, que apresenta uma estrutura hexagonal 2D, o parâmetro de célula é calculado pela fórmula [51,53,131]:

$$a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}} = a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}}$$

Os valores de espaçamento interplanar podem ser obtidos pela lei de Bragg:

$$d = \frac{\lambda}{\sin 2\theta}$$

Além disso, pode-se obter o valor de espessura da parede de sílica (e) por meio da diferença entre o valor de a_0 e o diâmetro de poro (d_p) obtido pelo método BJH (Tabela 5), de acordo com a fórmula:

$$e = a_0 - d_p$$

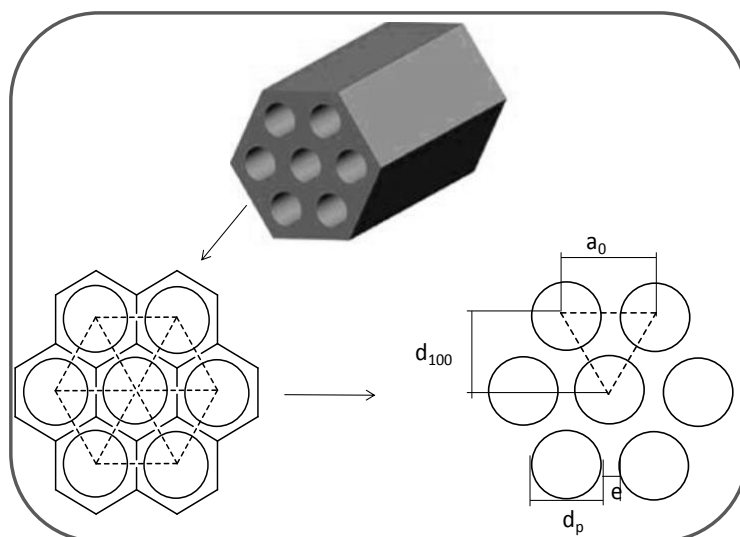


Figura 33: Representação esquemática da estrutura de materiais mesoporosos hexagonais, onde (a_0) representa o parâmetro de célula unitária hexagonal, (d_{100}) o espaçamento interplanar, (d_p) o diâmetro médio de poros e (e) a espessura da camada de sílica.

De acordo com os difratogramas de raios X de baixo ângulo pode-se obter os dados cristalográficos para os sólidos SBA-15 e SBA-15W e os resultados estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Dados cristalográficos para os sólidos mesoporosos preparados.

Sólido	a_0 (nm)	d_{100} (nm)	d_p (nm)	e (nm)
SBA-15	10,56	9,15	5,05	5,51
SBA-15W	10,26	8,88	5,05	5,21

a_0 = parâmetro de célula unitária hexagonal; d_{100} = espaçamento interplanar; d_p = diâmetro médio de poro obtido por BJH e e = espessura da camada de sílica.

De acordo com os dados cristalográficos e de porosimetria pode-se determinar a espessura da camada de sílica para os sólidos SBA-15 e SBA-15W (Tabela 6). Observa-se a formação de uma camada de sílica de espessura de aproximadamente 5 nm, muito similar ao diâmetros dos poros cilíndricos. Essa espessura da parede de sílica, consideravelmente grande, confere ao sólido uma grande estabilidade térmica e mecânica. Observa-se que não houve mudança significativa para o sólido com a imobilização das espécies de tungstênio (SBA-15W).

Zhao e colaboradores avaliaram a influência da espessura da parede de sílica na estabilidade em ambiente hidrotérmico. Sólidos do tipo SBA-15 (com espessura entre 3 a 6 nm) e sólidos do tipo MCM-41 (com espessuras de 1 a 1,5 nm) foram submetidos a tratamento hidrotérmico e analisados por difratometria de raios X. Ficou evidente que para o sólido MCM-41 após 6 h de tratamento hidrotérmico, houve uma desestabilização da estrutura porosa, não sendo mais observados os picos de difração característicos da estrutura hexagonal 2D. No entanto, diferentemente para o sólido SBA-15, ficou evidente a estabilidade mesmo após 24 h de tratamento hidrotérmico, pois os padrões cristalográficos não sofreram nenhuma alteração [53]. Estes fatores confirmam a estabilidade da estrutura do sólido SBA-15 o que o tornam um excelente candidato para o uso em catálise por processos heterogêneos.

1.6.1.3. Microscopia eletrônica

As imagens de microscopia eletrônica corroboram os resultados estruturais e texturais apresentados anteriormente.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (Figura 34) mostram a morfologia dos sólidos do tipo HMS. Para esta classe de sólidos seria esperado a formação de partículas com tendência esférica, devido à rota de síntese utilizada. A dodecilamina foi utilizada como direcionador de estrutura neste caso, sabe-se que este surfactante leva a formação de micelas esféricas e a sílica seria formada acompanhando o arranjo das micelas em solução. No entanto, para os sólidos preparados observam-se aglomerados de pequenas partículas. Para os sólidos HMS-W observa-se que não houve alterações significativas na sua morfologia após a imobilização das espécies de tungstênio (imagens (c) e (d)).

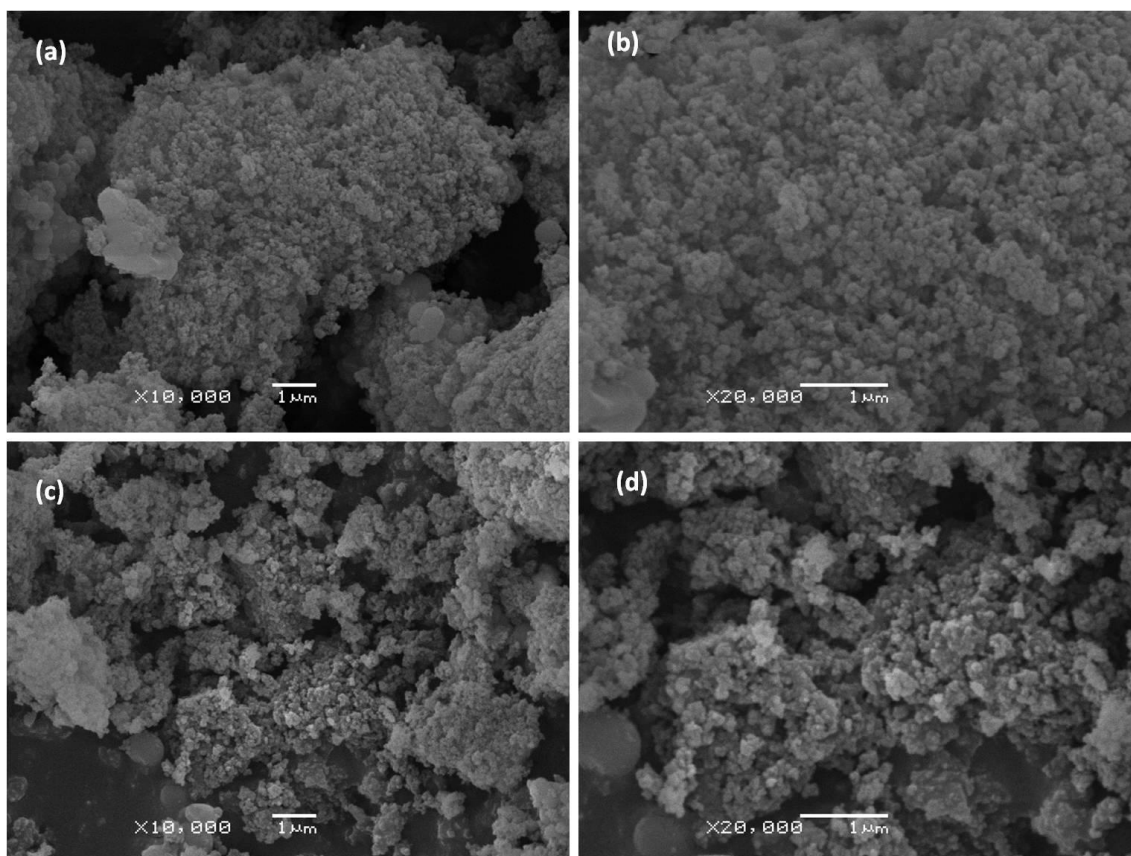


Figura 34: Imagens de microscopia eletrônica de varredura para os sólidos do tipo HMS: (a) e (b) HMS pura e (c) e (d) HMS-W.

Imagens de microscopia de elétrons retro-espalhados (BSE “back-scattered electron”) fornecem diferentes informações com relação ao contraste que apresentam: além de uma imagem topográfica (contraste em função do relevo) também fornece uma imagem de composição (contraste em função do número atômico dos elementos presentes na amostra). Quanto maior o número atômico maior será o retro-espalhamento dos elétrons consequentemente estes aparecerão mais brilhantes nas imagens. Sendo assim, espera-se que amostras contendo tungstênio apresentem imagens bastante definidas, devido ao seu alto número atômico, em comparação aos elementos silício e oxigênio que também estão presentes na amostra [1].

As imagens BSE para o sólido HMS-W (Figura 35) mostram uma boa dispersão das espécies de tungstênio na matriz de sílica. Os pontos mais claros da imagem indicam a presença das espécies de tungstênio. Além disso, pode-se observar que as espécies de tungstênio se encontram dispersos na superfície da sílica em tamanhos variados.

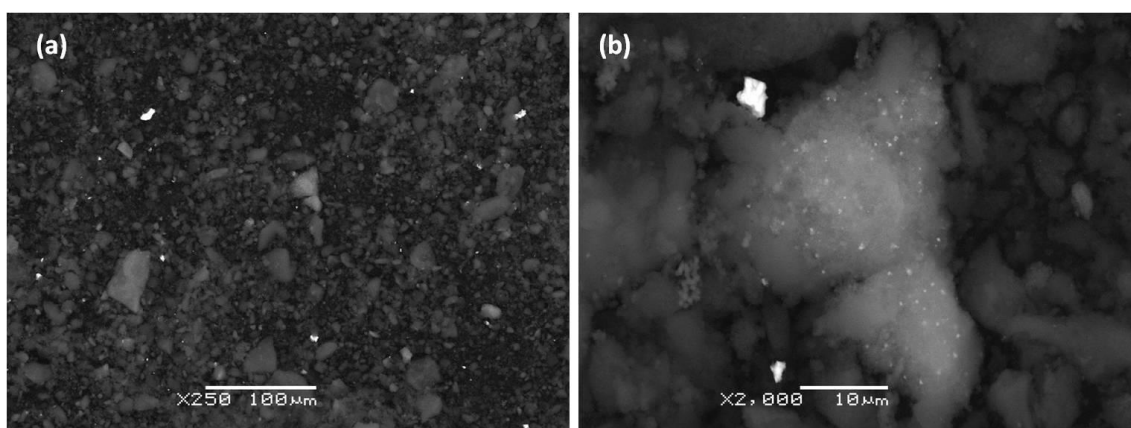


Figura 35: Imagens de elétrons retro-espalhados para os sólidos do tipo HMS-W mostrando a presença das espécies de tungstênio nas regiões mais claras.

As imagens BSE são limitadas pelas cores em escala de cinza, o que torna a interpretação difícil em amostras contendo mais do que dois elementos, sendo assim, o mapeamento de composição elementar utilizando EDX (espectrometria de energia dispersiva de raios X), pode fornecer informações mais precisas quanto à distribuição espacial dos elementos presentes na amostra [1].

A Figura 36 apresenta as imagens do mapeamento da distribuição atômica por EDX para o sólido de sílica HMS-W.

De acordo com o mapeamento da distribuição elementar para o sólido HMS-W (Figura 36) observam-se os elementos que compõe a estrutura do sólido como o oxigênio em (b), silício em (c) bem como o tungstênio em (d). A imagem em (a) representa a região da amostra sólida onde foi realizado o mapeamento. Pode-se observar pela imagem em (d) que os átomos de W estão altamente dispersos na superfície do suporte da sílica, de maneira consideravelmente homogênea.

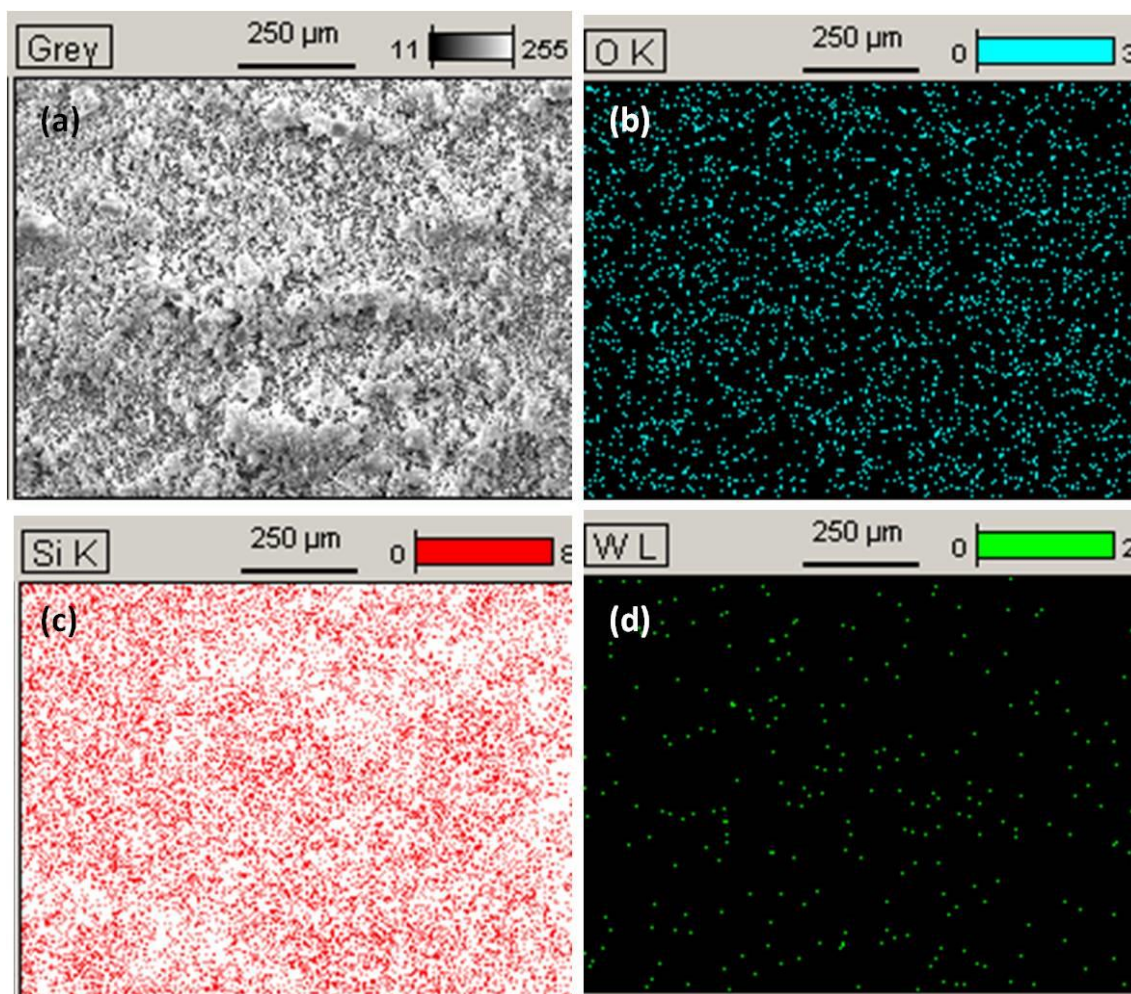


Figura 36: Mapeamento da distribuição dos elementos químicos presentes na composição do sólido HMS-W: (a) região da amostra mapeada, (b) átomos de oxigênio, (c) átomos de Si e (d) átomos de tungstênio.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (Figura 37 a,b,c,d) mostram a morfologia dos sólidos do tipo SBA-15. Pode-se observar a formação de uma morfologia do tipo vermiforme, bastante homogênea e definida. Essa morfologia é devida a formação de micelas cilíndricas, quando se utiliza o Pluronic P123 como agente direcionador de estrutura. Observa-se ainda que após a imobilização das espécies de tungstênio a morfologia vermiforme se manteve (Figura c e d).

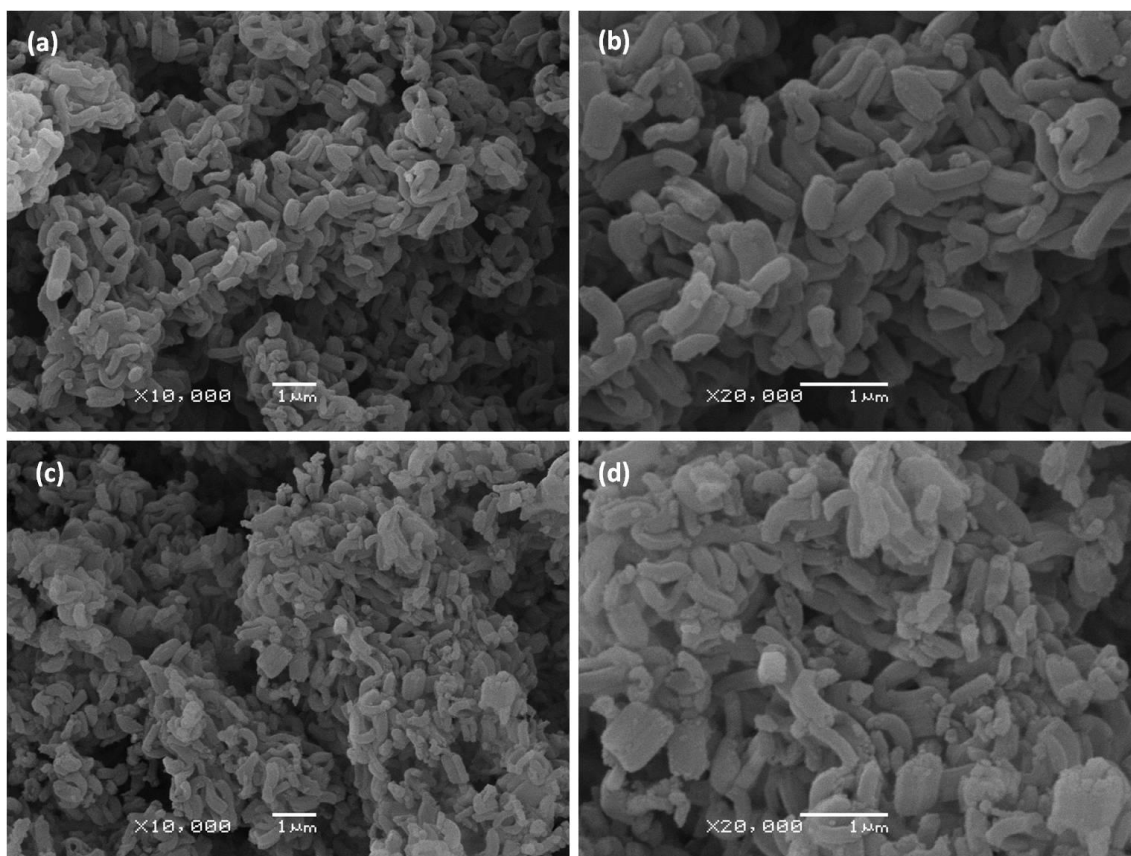


Figura 37: Imagens de microscopia eletrônica de varredura para os sólidos do tipo SBA-15: (a) e (b) SBA-15 pura e (c) e (d) SBA-15W.

As imagens BSE para o sólido SBA-15W (Figura 38) mostram uma boa dispersão das espécies de tungstênio na matriz de sílica, representadas pelos pontos mais claros da imagem. Observa-se ainda que as espécies de tungstênio se encontram dispersas na superfície da sílica em tamanhos variados, comportamento semelhante ao observado para o sólido HMS-W (Figura 35).

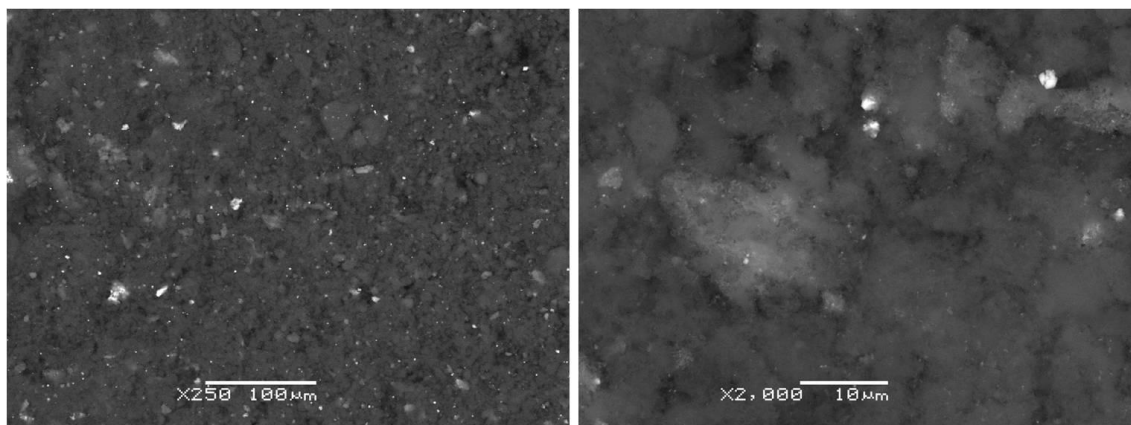


Figura 38: Imagens de elétrons retro-espalhados para os sólidos do tipo SBA15-W mostrando a presença das espécies de tungstênio nas regiões mais claras.

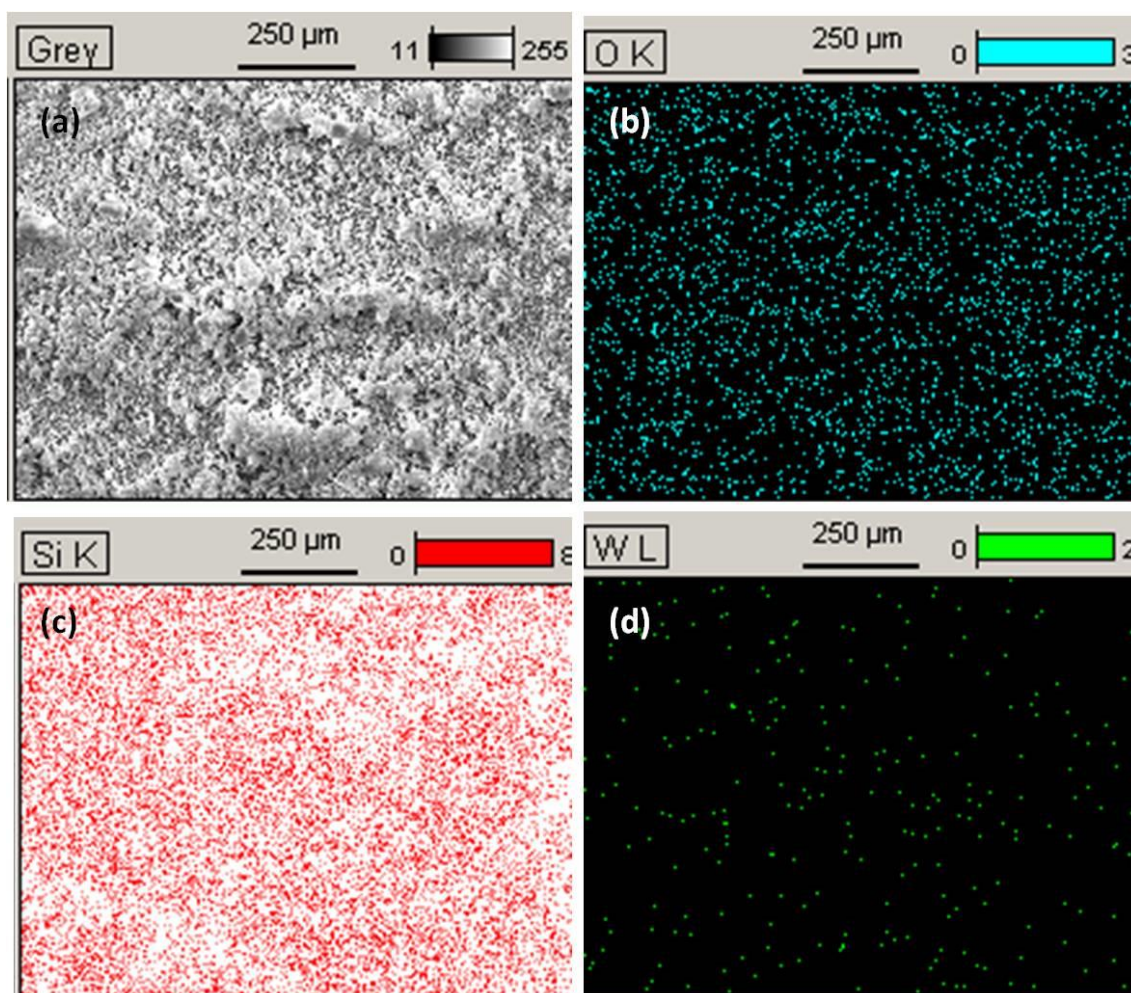


Figura 39: Mapeamento da distribuição dos elementos químicos presentes na composição do sólido SBA-15W. (a) região da amostra mapeada, (b) átomos de oxigênio, (c) átomos de Si e (d) átomos de tungstênio.

De acordo com o mapeamento da distribuição elementar para o sólido SBA-15W (Figura 39) observa-se a distribuição dos elementos que compõe a estrutura do sólido como o oxigênio em (b), silício em (c) bem como o tungstênio em (d). A imagem em (a) representa a região da amostra sólida onde foi realizado o mapeamento. Pode-se observar pela imagem em (d) que os átomos de W estão altamente dispersos na superfície do suporte da sílica, de maneira consideravelmente homogênea, muito semelhante à distribuição elementar do sólido HMS-W.

A microscopia eletrônica de transmissão é uma ferramenta poderosa na caracterização de sólidos de sílica mesoporosa, contribuindo com informações com relação à estrutura final do sólido. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão para os sólidos mesoporosos estão apresentadas nas Figuras 40 a 43.

Na Figura 40 estão apresentadas as imagens de microscopia eletrônica de transmissão para os sólidos do tipo HMS, onde as imagens de (a) até (d) referem-se ao sólido HMS em diferentes regiões e ampliações. As imagens de (e) até (h) referem-se ao sólido HMS-W.

Pode-se observar para o sólido HMS a formação de um sólido aparentemente homogêneo. Com a ampliação das imagens, percebe-se uma perda na definição das imagens. No entanto, quando se amplia a imagem em (b) (Ver Figura 41), pode-se perceber mais claramente a formação de uma matriz de sílica com estrutura porosa. Além disso, observa-se nas imagens referentes ao sólido contendo espécies de tungstênio HMS-W (imagens (e) até (h)), que não houve mudança significativa nos sólidos após a imobilização das espécies de tungstênio. No entanto, com o aumento da ampliação das imagens é possível observar a presença de pontos escuros (imagem (g) e (h)) que indicam a presença destas espécies dispersas na superfície do sólido de maneira homogênea.

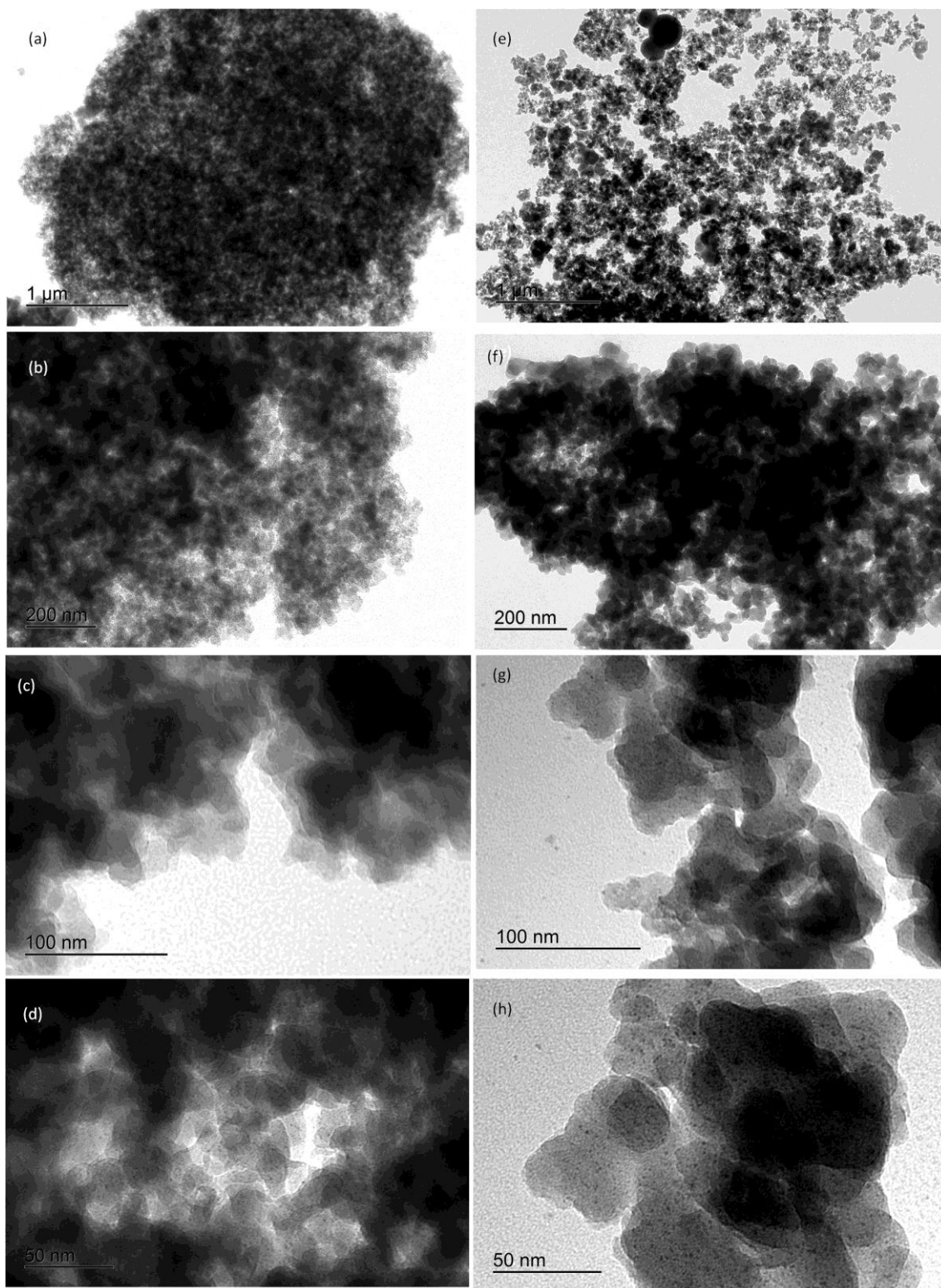


Figura 40: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos sólidos de sílica HMS: (a), (b), (c) e (d) HMS pura e (e), (f), (g) e (h) HMS-W15.

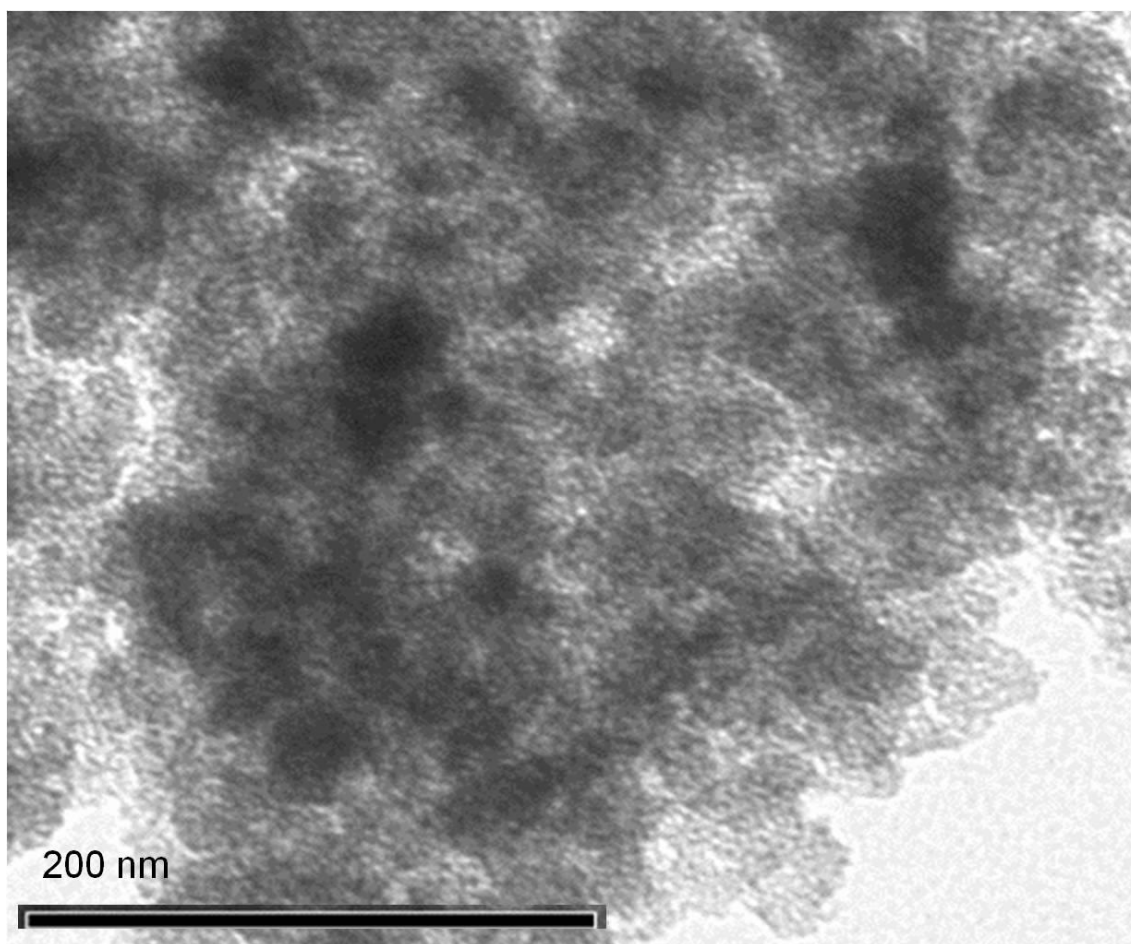


Figura 41: Ampliação da imagem (b) da Figura 39 referente ao sólido HMS, indicando a formação de um sólido poroso.

Na Figura 42 estão apresentadas as imagens de microscopia de transmissão para os sólidos do tipo SBA-15, onde as imagens de (a) até (d) referem-se ao sólido SBA-15 em diferentes regiões e ampliações. As imagens de (e) até (h) referem-se ao sólido SBA-15W.

Pode-se observar claramente a formação de uma matriz de sílica bastante homogênea e com a ampliação das imagens observa-se a formação de uma estrutura claramente ordenada e regular, com poros cilíndricos (imagens (a), (b), (e), (f), (g) e (h)) e hexagonais (imagens (c), (d) e (g)).

Na Figura 43 pode-se observar mais nitidamente a formação da estrutura hexagonal (Figura 43 a) em uma imagem paralela ao eixo dos poros e na imagem em (b) que é perpendicular ao eixo dos poros, pode-se observar a formação dos poros cilíndricos regulares. Além disso, para o sólido SBA-15W (Figura 42 (e) até (h)) observa-se que a estrutura altamente ordenada se mantém após a imobilização das espécies de tungstênio, sendo que observa-

se pontos mais escuros, principalmente nas imagens (f) e (h) que podem indicar a presença desta espécie dispersa na matriz de sílica mesoporosa.

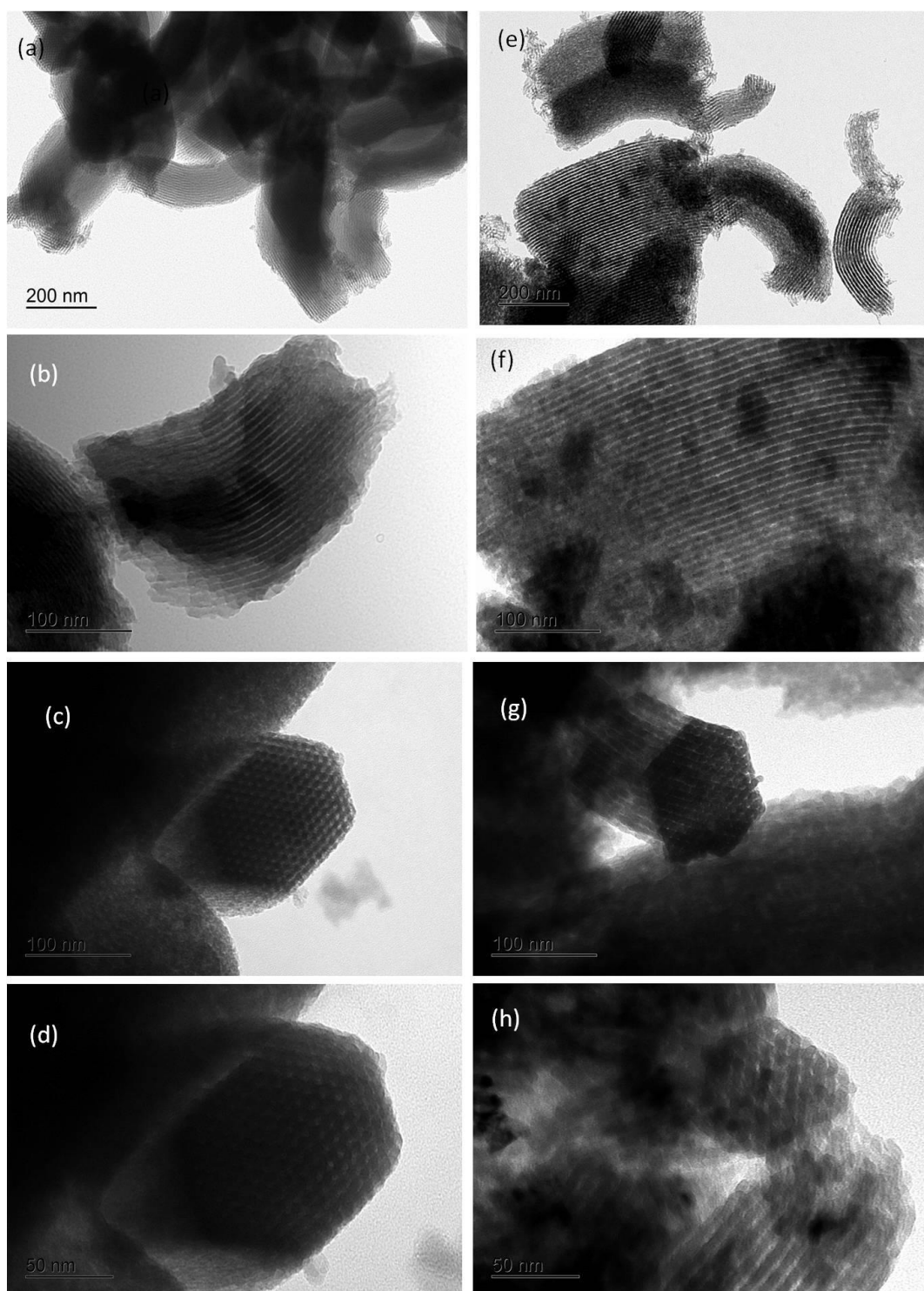


Figura 42: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos sólidos de sílica SBA-15 pura (a), (b), (c) e (d) como também para o sólido SBA-15W de (e) até (h).

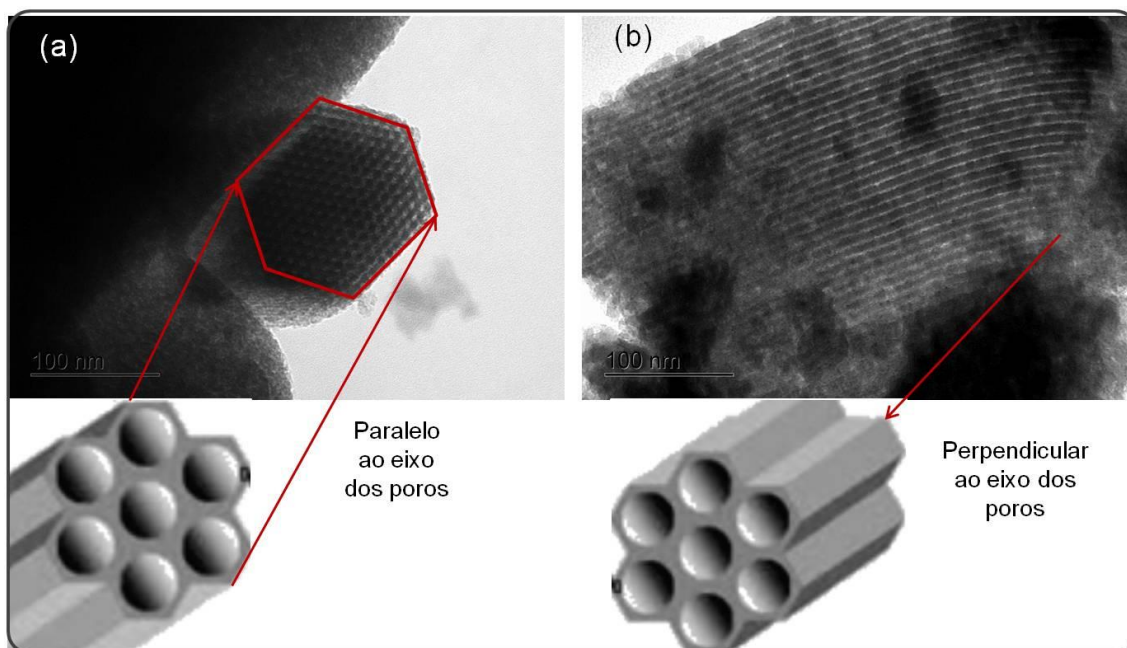


Figura 43: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para os sólidos do tipo SBA-15: (a) imagem paralela ao eixo dos poros e (b) imagem perpendicular ao eixo dos poros.

1.6.1.4. Espectroscopia eletrônica na região UV-Vis

A espectroscopia eletrônica na região UV-Vis para os sólidos de sílica contendo as espécies de tungstênio imobilizadas trazem informações a respeito da estrutura dos compostos de tungstênio.

As bandas observadas nos espectros dos padrões (Figura 44) estão relacionadas a transições eletrônicas de transferência de carga do ligante para o metal ($O_{2p} \rightarrow W_{5d}$) e as energias envolvidas nestas transições estão relacionadas com a estrutura dos compostos. O tungstato de sódio (Na_2WO_4) é formado por espécies monoméricas de (W^{6+}) coordenados tetraedricamente com ligantes (O^{2-}). Para este composto observa-se uma banda com menor comprimento de onda, na região de 220 nm. Esse comprimento de onda está relacionado com a quantidade de energia necessária para que ocorra a transição eletrônica do orbital HOMO (de maior caráter do oxigênio) para o orbital LUMO (caráter do W, principalmente os orbitais d vazios do tungstênio) (Figura 45). O óxido de tungstênio (WO_3) apresenta estrutura cristalina monoclinica, e as espécies de (W^{6+}) estão octaédricamente coordenadas aos

ligantes (O^{2-}) organizados numa estrutura do tipo rutilo apresentando centros WO_6 octaédricos distorcidos com ligações W-O-W alternadas. Neste arranjo estrutural cada octaedro compartilha arestas e vértices, onde se encontram os ligantes (O^{2-}). Desta forma existem incontáveis ligações do tipo W-O-W alternadas. Essa característica traz como consequência uma redução na quantidade de energia necessária para ocorrer à transição HOMO-LUMO. Como a energia necessária para que a transição eletrônica é consideravelmente menor que nos tungstatos simples, observa-se consequentemente uma banda de transição eletrônica em comprimentos de onda maiores, e se apresenta como uma banda alargada na região de 370 nm [30,85,132,133].

Espécies como o paratungstato de amônio $(NH_4)_{10}H_2(W_2O_7)_6$ são compostas por politungstados que são espécies poliméricas de tungstênio. Nestes compostos a densidade de ligações W-O-W é maior do que nos tungstatos simples, porém é menor do que no WO_3 devido ao grau de organização. Sendo assim, espera-se que a quantidade de energia necessária para que ocorra a transição eletrônica nos orbitais de fronteira se encontre em valores intermediários entre tungstatos simples e o WO_3 cristalino. Para este composto observa-se banda alargada na região de 280 nm [85].

Sendo assim, pode-se, de maneira qualitativa, correlacionar as bandas de transição dos padrões de tungstênio com as espécies dispersas na superfície do suporte de sílica.

Na Figura 46 estão apresentados os espectros eletrônicos para de sílica mesoporosa do tipo HMS e SBA-15. Observa-se que os sólidos de sílica pura HMS e SBA-15 não apresentaram bandas. O que implica que as bandas observadas nos sólidos HMS-W e SBA-15W são devido a presença das espécies de tungstênio na superfície da sílica. Pode-se observar uma banda alargada na região de 220 nm, com um ombro na região de 280 nm. Estas bandas são devidas as transições eletrônicas do ligante para o metal ($O_{2p} \rightarrow W_{5d}$) e os comprimentos de onda são característicos de espécies monoméricas e poliméricas de tungstênio respectivamente. Além disso, observa-se uma banda na região de 400 nm, que pode ser atribuída a transições de transferência de carga do ligante para o metal ($O_{2p} \rightarrow W_{5d}$) e

pode ser atribuída a presença de espécies cristalinas de WO_3 . Esta banda é mais pronunciada para o sólido HMS-W.

Este fato poderia explicar a redução na porosidade do sólido após a imobilização das espécies de tungstênio, como pôde ser evidenciado na isoterma de adsorção de N_2 (Figura 29), bem como na curva de distribuição de poro para o sólido HMS-W (Figura 30). Os cristalitos de WO_3 , provavelmente bloquearam os poros do sólido, reduzindo assim, a porosidade.

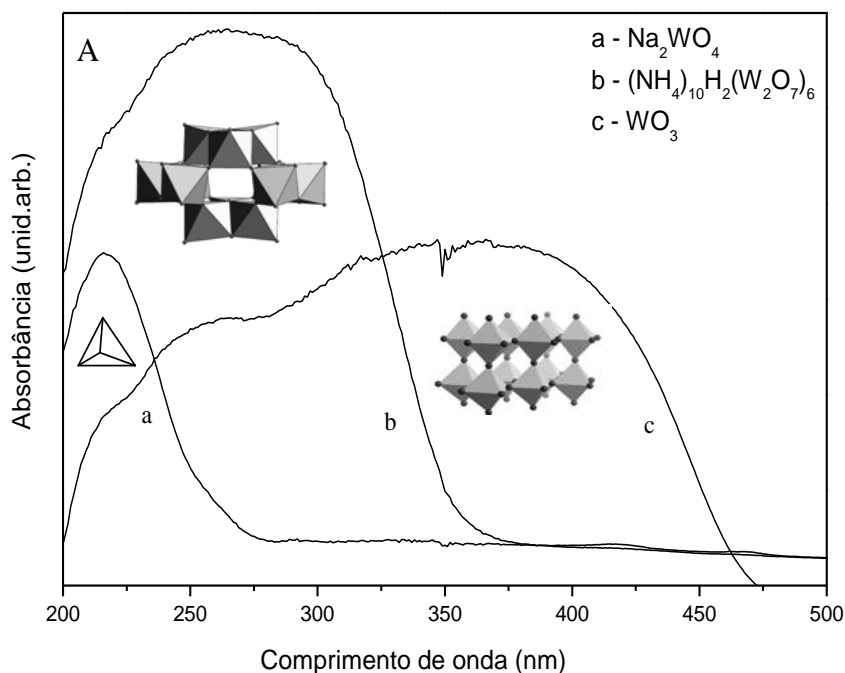


Figura 44: Espectros eletrônicos na região UV-Vis de sólido para os compostos utilizados como padrões de tungstênio. (a) Na_2WO_4 , (b) $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6$ e (c) WO_3 .

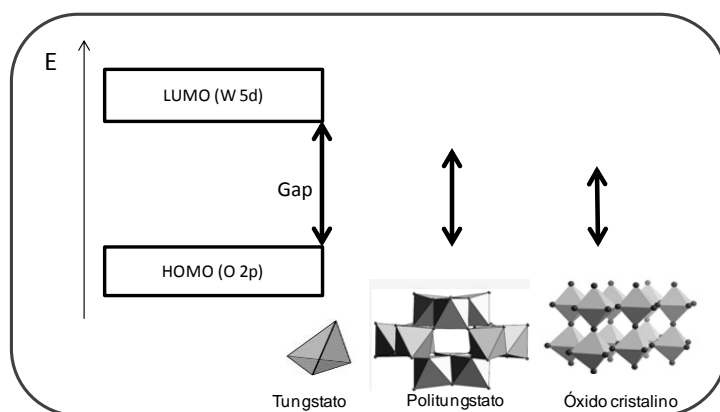


Figura 45: Representação esquemática das transições eletrônicas de fronteira, relacionadas a transições de transferência de carga ($\text{O}_{2p} \rightarrow \text{W}_{5d}$) para as espécies de tungstênio, monoméricas, poliméricas e cristalinas.

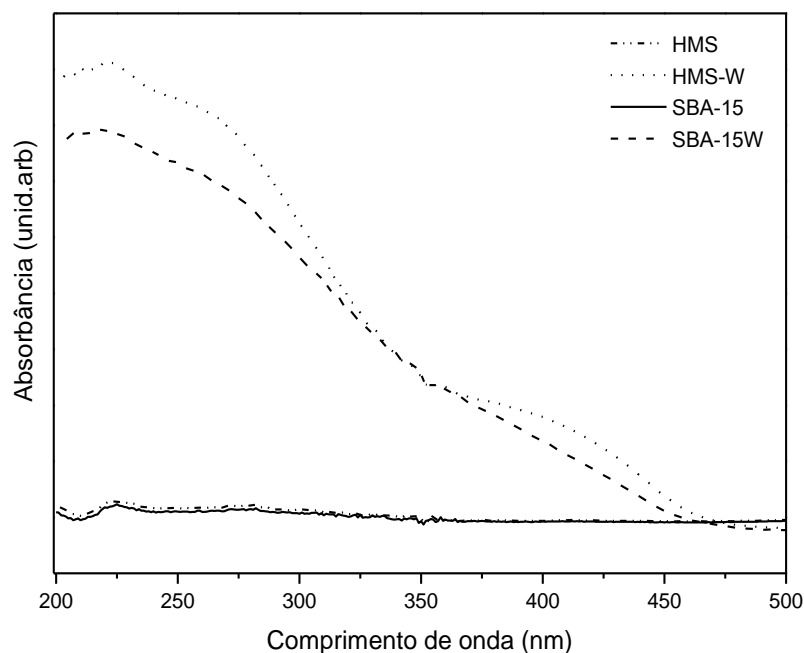


Figura 46: Espectros eletrônicos na região UV-Vis de sólido para os sólidos de sílica mesoporosas preparados neste trabalho.

1.6.1.5. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), foi utilizada para a caracterização dos sólidos de sílica, bem como na investigação da acidez dos sólidos após a adsorção da *n*-butilamina, na tentativa de identificação da presença de sítios ácidos de Lewis e de Brönsted.

Em todos os espectros dos sólidos de sílica (Figura 47) observam-se várias bandas típicas de modos vibracionais encontrados na sílica.

A banda na região de 1090 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento assimétrico $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$; a banda em 960 cm^{-1} pode ser relacionada a deformação axial da ligação $\nu(\text{Si-OH})$; a banda em 800 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento simétrico $\nu_{\text{s}}(\text{Si-O-Si})$ e a banda na região de 470 cm^{-1} é característica de deformação angular $\delta(\text{Si-O-Si})$ [32,42,134]. Além disso, as bandas largas na região de 3500 cm^{-1} , e 1630 cm^{-1} são característica das vibrações dos grupos O-H, oriundas da presença de moléculas de água adsorvidas/absorvidas na superfície da sílica, ou devido a presença de grupos (Si-OH) terminais (Figura 46) [42,134,135].

As bandas características dos modos vibracionais das ligações (W-O) (940 e 790 cm^{-1}) das espécies de tungstênio não puderam ser identificadas, devido à possível sobreposição com as bandas de grande intensidade características da sílica [32,134]. No entanto, pode-se observar que a banda na região de 960 cm^{-1} apresentou uma redução na sua intensidade para os sólidos contendo espécies de tungstênio imobilizadas (HMS-W, SBA-15W e SAW). Esta banda está relacionada com a presença de grupos -OH na sílica, e esta redução geralmente pode estar relacionada com a presença de grupos orgânicos na superfície da sílica [136]. Porém, neste caso esta redução poderia estar relacionada com a presença de grupos $[\text{WO}_4^{2-}]$ na superfície da sílica [137].

Além disso, no espectro de FTIR não se observou nenhuma banda referente às vibrações das moléculas orgânicas oriundas dos surfactantes, indicando que o processo de calcinação foi suficiente para a total eliminação e formação dos poros abertos nos sólidos mesoporosos.

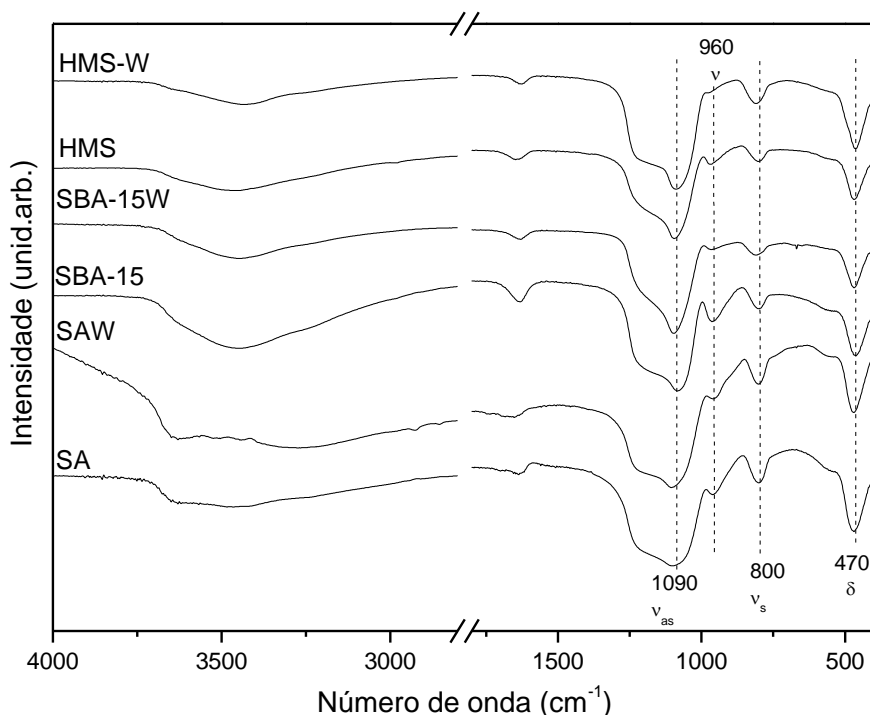


Figura 47: Espectros vibracionais na região do infravermelho para os sólidos de sílica.

1.6.1.6. Ensaio de adsorção da *n*-butilamina nos sólidos de sílica

Bases como as aminas são frequentemente utilizadas na investigação da presença de sítios ácidos na superfície de sólidos ácidos [34,137-142].

As aminas são compostos com um, dois ou três grupos alquila ou arila ligados ao átomo de nitrogênio. Esta característica faz com que as aminas sejam consideradas moléculas com caráter básico devido a presença do par de elétrons não compartilhado sobre o nitrogênio. A presença deste par de elétrons faz com que as aminas possam agir como uma base de Lewis doando o par de elétrons para formar uma ligação covalente com um ácido de Lewis, assim como pode agir como uma base de Brönsted aceitando um próton e levando a formação de um íon amônio, conforme representação esquemática apresentada na Figura 48.

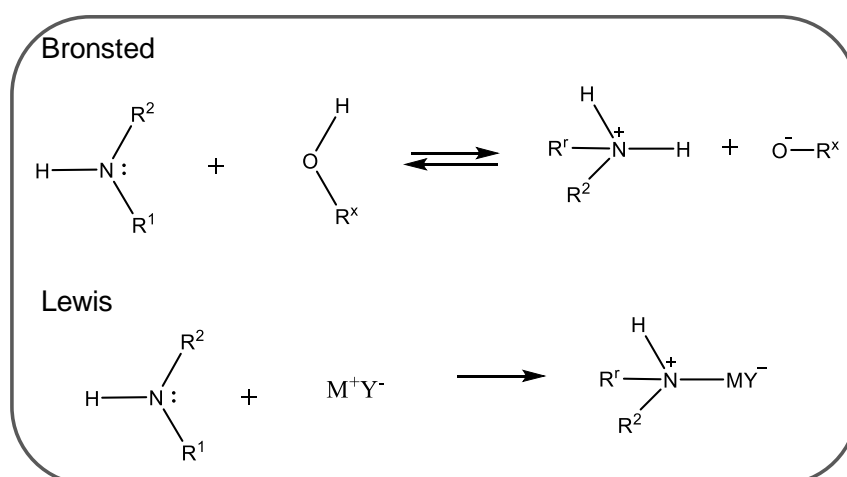


Figura 48: Reações do tipo ácido-base de Brönsted e Lewis envolvendo aminas.

Desta forma, por meio da técnica de espectroscopia vibracional na região do infravermelho é possível diferenciar a presença dos sítios ácidos de Brönsted e de Lewis. As aminas exibem bandas características das vibrações das ligações (-N-H), (-C-N) e (-C-H) e podem ocorrer perturbações vibracionais quando as aminas são protonadas ou coordenadas com metais de transição. Quando a molécula da amina é protonada observam-se os modos vibracionais de deformação angular $\delta(\text{N-H})$ que caracterizam a formação dos sítios ácidos de Brönsted. Para a molécula da *n*-butilamina esses modos vibracionais podem ser observados em 1630 e 1540 cm^{-1} , referentes aos modos de vibração de deformação angular assimétrico e simétrico respectivamente [34,139]. Por

outro lado, bandas na região de 1460 e 1440 cm^{-1} referentes aos modos vibracionais $\delta_{\text{as}}(\text{C-H})$ e $\nu_{\text{as}}(\text{C-N})$ respectivamente, caracterizam a presença de sítios ácidos de Lewis [109,137,139]. Além disso, as bandas em 1490 cm^{-1} podem ser atribuídas à contribuição da *n*-butilamina adsorvida tanto nos sítios de Lewis quanto de Brönsted [34,109,116,137,138,140].

A Figura 49 apresenta os espectros de FTIR referentes aos sólidos HMS submetidos a adsorção dos vapores da *n*-butilamina, desde 30 minutos até o fim de 3 h. Pode-se observar, além das bandas referentes aos modos vibracionais das ligações da sílica, bandas que indicam a presença da *n*-butilamina. Para o sólido de sílica pura HMS observam-se somente as bandas relacionadas aos modos vibracionais característicos das ligações (Si-O). Nos espectros de FTIR referente aos sólidos submetidos a adsorção da *n*-butilamina (Figura 49 b) a sutil banda na região de 1550-1430 cm^{-1} , sugere a adsorção de *n*-butilamina nos sítios ácidos de Brönsted, devido a presença dos grupos (-OH) na superfície da sílica, que poderia fornecer um próton para o grupo amínico. Além disso, observa-se também uma banda na região de 2900 cm^{-1} relacionada ao estiramento da ligação (C-H) da cadeia carbônica da molécula da *n*-butilamina (Figura 49 a) [139].

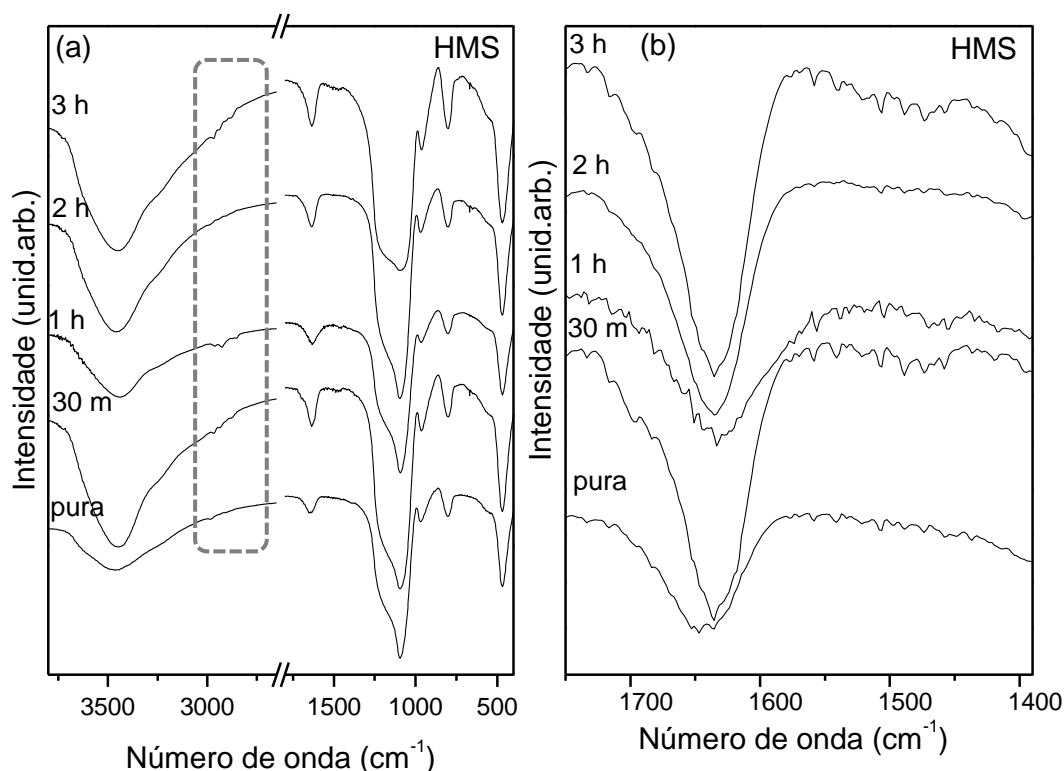


Figura 49: Espectros de FTIR para os sólidos de sílica HMS submetidos a adsorção da *n*-butilamina após 30 min, 1, 2 e 3 h de adsorção: (a) varredura completa de 4000 até 400 cm⁻¹, em detalhe a região de 2900 cm⁻¹, (b) ampliação da região de 1750 até 1400 cm⁻¹.

A Figura 50 apresenta os espectros de FTIR referentes aos sólidos SBA-15 submetidos a adsorção dos vapores da *n*-butilamina, desde 30 minutos até o fim de 3 horas. Da mesma forma que para o sólido HMS, observa-se as bandas referente aos modos vibracionais das ligações da sílica, bem como as bandas que indicam a presença da *n*-butilamina.

No sólido de sílica pura observam-se somente as bandas relacionadas aos modos vibracionais característicos das ligações (Si-O). No entanto, nos espectros de FTIR referentes aos sólidos submetidos a adsorção da *n*-butilamina (Figura 50 b) observam-se bandas mais definidas (região de 1550-1430 cm⁻¹), logo após os primeiros 30 min de adsorção, mais especificamente na região de 1465 cm⁻¹. Esta banda indica a presença da molécula da *n*-butilamina adsorvida nos sítios ácidos de Brönsted. Os grupos (-OH) na superfície da sílica, poderiam fornecer um próton para o grupo amínico. A banda na região de 2900 cm⁻¹ torna-se mais evidente com o tempo de adsorção. Como descrito para os sólidos HMS, esta banda pode ser atribuída

ao modo vibracional de estiramento da ligação (C-H) da cadeia carbônica da molécula da *n*-butilamina [139]. Além disso, as bandas largas na região de 3500 cm^{-1} e 1630 cm^{-1} (característica das vibrações dos grupos O-H, oriundas da presença de moléculas de água adsorvidas/absorvidas na superfície da sílica, ou devido à presença de grupos (Si-OH) terminais), reduziram de intensidade com o tempo de adsorção da *n*-butilamina. Este fato pode estar relacionado com a dessorção de moléculas de água adsorvidas no interior dos poros cilíndricos, visto que a temperatura do sistema permaneceu a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, sob fluxo de argônio. Nos sólidos SBA-15, que apresentam poros maiores e mais homogêneos que para o sólido HMS, esta dessorção seria facilitada. Sendo assim, a presença de moléculas de água dificultaria a adsorção da amina, o que poderia explicar o porquê dos sólidos SBA-15 apresentarem bandas de maior intensidade relacionadas à presença da *n*-butilamina quando comparadas com os sólidos HMS.

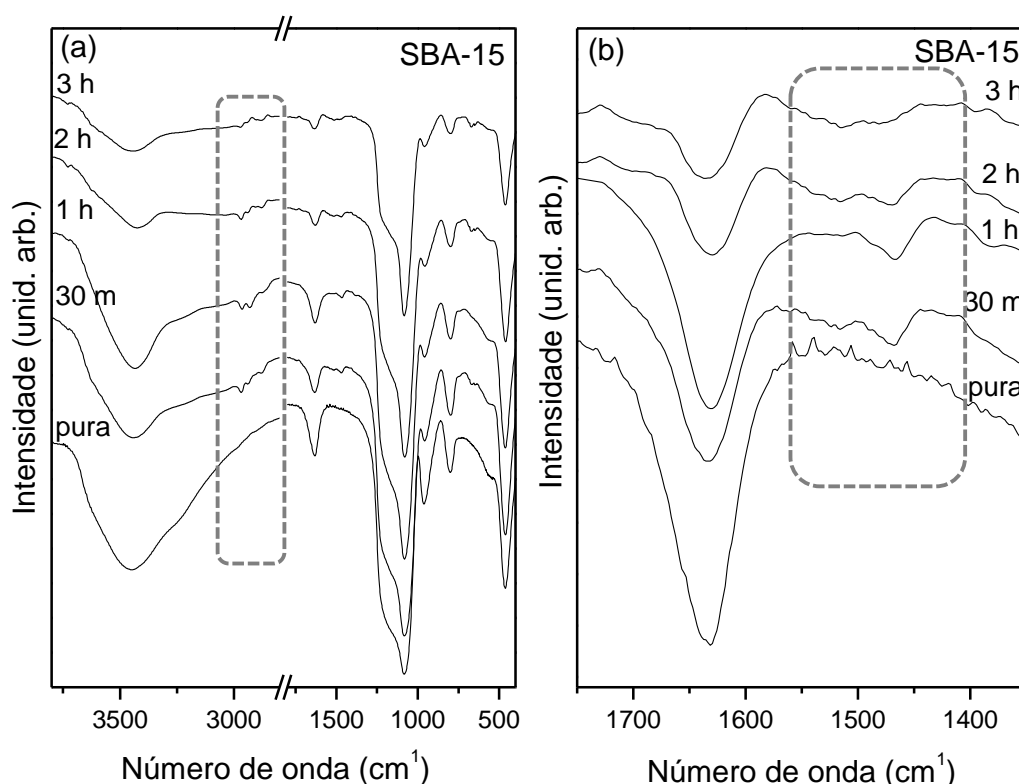


Figura 50: Espectros de FTIR para os sólidos de sílica SBA-15 submetidos a adsorção da *n*-butilamina após 30 min, 1, 2 e 3 h de adsorção: (a) varredura completa de 4000 até 400 cm^{-1} , em detalhe a região de 2900 cm^{-1} , (b) ampliação da região de 1750 até 1350 cm^{-1} .

Os sólidos de sílica contendo as espécies de tungstênio imobilizadas (HMS-W e SBA-15W) foram submetidos a adsorção da *n*-butilamina por 1 h e os espectros de FTIR estão apresentados na Figura 51. No espectro referente ao sólido HMS-W (Figura 51 a) observa-se uma banda mais definida e de maior intensidade na região de 1470 cm^{-1} , se comparada com o sólido de sílica pura HMS. Esta banda está relacionada com uma contribuição tanto da presença de sítios ácidos de Lewis quanto de Brönsted [142]. Para este sólido HMS-W, a presença das espécies de tungstênio levaram a uma maior adsorção da *n*-butilamina. No espectro referente ao sólido SBA-15W (Figura 51 b) observa-se uma banda mais alargada nesta mesma região (1470 cm^{-1}) que pode indicar a presença de sítios ácidos de Lewis e de Brönsted, porém não foi possível afirmar a existência de ambos.

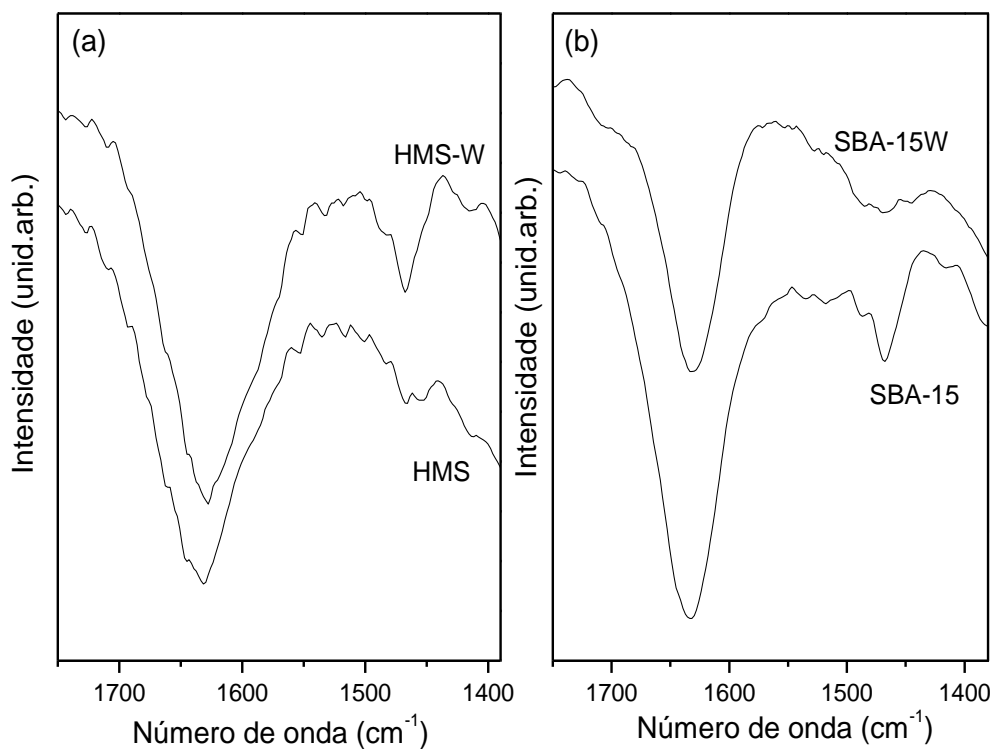


Figura 51: Espectros de FTIR para os sólidos de sílica mesoporos submetidos a 1 h de adsorção da *n*-butilamina. (a) sólidos HMS e HMS-W e (b) sólidos SBA-15 e SBA-15W.

1.6.2. Investigação da atividade catalítica na reação de esterificação do ácido palmítico com metanol

As reações de esterificação do ácido palmítico utilizando os sólidos contendo espécies de tungstênio imobilizadas nas matrizes de sílica como catalisador foram realizadas em sistema pressurizado sob vapor de metanol (condição solvotérmica) e o grau de conversão dos ácidos aos monoésteres correspondentes foram caracterizados por simples titulação de uma alíquota do produto de reação com solução $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH previamente padronizada, norma AOCS Ca-5a-40 [118].

Os resultados de conversão dos ésteres metílicos (Figuras 52 até 55) evidenciam a capacidade catalítica dos sólidos preparados neste trabalho, nas reações de esterificação do ácido palmítico.

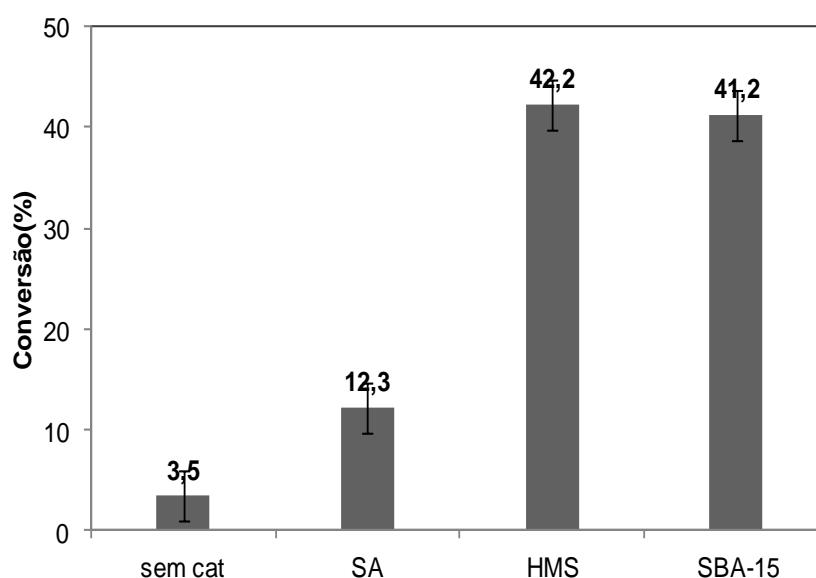


Figura 52: Resultados de conversão das reações de esterificação do ácido palmítico com metanol utilizando os sólidos de sílica pura como catalisador. Condições de reação: sistema solvotérmico a 120°C ; razão molar ácido:álcool 1:12; 10 % de catalisador (m/m) com relação a massa de ácido em 6 h de reação.

Com relação aos sólidos de sílica pura (Figura 52) pode-se observar que todos os sólidos apresentaram atividade catalítica alcançando conversões máximas de 42 % em 6 h de reação em condições solvotérmicas. Com relação ao sólido SA de sílica amorfa, como esperado, não apresentou conversões significativas, alcançando apenas 12 %, visto que a superfície da sílica

apresenta uma acidez de Brönsted fraca, devido à presença dos grupos (OH) ácidos fracos, logo não se espera observar conversões significativas [32,112].

No entanto, os sólidos mesoporos HMS e SBA-15 apresentaram um bom desempenho catalítico, alcançando conversões na faixa de 40 % (Figura 52). Para estes sólidos, espera-se que a superfície tenha a mesma composição que para o sólido SA amorfo, ou seja, seja composta apenas por grupos (OH) ácidos fracos. Sendo assim, o aumento da atividade catalítica, em termos de conversão em ésteres metílicos, pode estar relacionado com as propriedades texturais e morfológicas, sendo que estas propriedades se relacionam com três diferentes fatores listados a seguir:

- (a) A presença de uma alta densidade de grupos (OH) ácidos fracos dispersos na superfície dos sólidos, devido aos altos valores de área superficial encontrada para estes sólidos. Desta forma, mesmo apresentando uma acidez fraca ou moderada, a grande quantidade de sítios ácidos de Brönsted pode ter sido suficiente para promover a conversão das moléculas de ácidos aos ésteres correspondentes.
- (b) A porosidade homogênea dos sólidos. A presença de poros na faixa dos mesoporos pode ter facilitado a difusão dos reagentes no interior dos sólidos promovendo o encontro das moléculas do substrato com os sítios ativos e levando a formação dos produtos [143].
- c) A presença dos mesoporos homogêneos age como uma plataforma de encontro dos reagentes ou até mesmo como um microrreator. Neste caso, a polaridade da superfície dos poros facilita o confinamento de uma grande quantidade de metanol (devido ao pequeno tamanho e polaridade). Sendo assim, a razão molar entre o metanol e o ácido seria maior do que o real no interior dos poros, facilitando o encontro com as moléculas do ácido, bem como deslocando o equilíbrio para a formação dos produtos. Neste caso, o efeito de confinamento das moléculas mais polares seria mais pronunciado com a redução do tamanho dos poros [144,145].

Todos estes fatores podem ter facilitado o contato entre os reagentes, levando a conversões na ordem de 40 %.

Além disso, não se observou conversão térmica significativa para esta reação. Nas reações realizadas em condições solvotérmicas na ausência de qualquer sólido catalítico, as conversões foram desprezíveis, na faixa de 3 %.

Para todos os sólidos a presença das espécies de tungstênio imobilizadas, como esperado, incrementou a atividade catalítica levando a conversões próximas a 65 % e 60 % para os sólidos mesoporos HMS-W e SBA-15W e de 50 % para o sólido de sílica amorfa SAW (Figura 53).

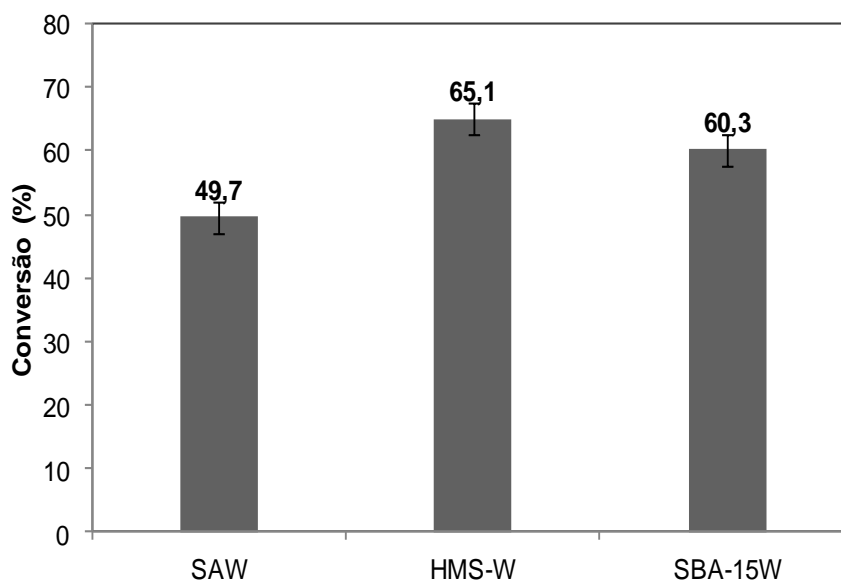


Figura 53: Resultados de conversão das reações de esterificação do ácido palmítico com metanol utilizando os sólidos de sílica contendo as espécies catalíticas de tungstênio (SAW, HMS-W e SBA-15W). Condições de reação: sistema solvotérmico a 120 °C; razão molar ácido:álcool 1:12; 10 % de catalisador (m/m) com relação a massa de ácido em 6 h de reação.

O sólido SAW, onde a imobilização das espécies de tungstênio se deu pelo método *in situ*, apresentou um valor de conversão muito maior que o sólido de sílica pura SA, mostrando que mesmo o sólido apresentando um valor relativamente pequeno de espécies de tungstênio na superfície (0,6 %) foi suficiente para promover a conversão de 49,7 % na reação de esterificação do ácido palmítico em 6 h de reação.

Para os sólidos mesoporosos HMS-W e SBA-15W observam-se valores de conversão mais elevados, alcançando 65 % e 60 % de conversão em ésteres metílicos respectivamente. Este valor de conversão um pouco mais elevado para o sólido HMS-W pode estar relacionado com a acidez do sólido, pois de acordo com os resultados da adsorção da *n*-butilamina (Figura 51) observa-se uma banda mais intensa se comparado ao sólido SBA-15W. Esta banda está relacionada com a presença dos sítios ácidos de Brönsted e de

Lewis. Além disso, o efeito de confinamento das moléculas de metanol seria mais pronunciado para este sólido, devido à presença de poros menores do que para o sólido SBA-15W, levando conseqüentemente a um melhor desempenho catalítico.

O efeito da morfologia e da acidez dos sólidos de sílica amorfos e mesoporosos foi investigado por Testa e colaboradores [146]. Os sólidos de sílica amorfa, do tipo HMS e SBA-15 foram funcionalizados com o grupamento sulfônico para a geração de sítios ácidos de Brönsted e a atividade catalítica foi investigada na reação de transesterificação do hexanoato de etila com metanol. Os melhores resultados de conversão foram encontrados para o sólido amorfo alcançando conversões na faixa de 60 % e para o sólido do tipo SBA-15 alcançando conversões próximas de 40 %. A atividade catalítica apresentou uma relação direta com a acidez. No entanto, a estabilidade dos sítios ácidos foi investigada nas reações de reuso dos sólidos e observou-se para o sólido amorfo a atividade catalítica sofreu uma redução com o reuso, diferentemente do sólido SBA-15 que se mostrou estável e as conversões permaneceram praticamente constante até um terceiro ciclo de reação. Neste trabalho de Testa e colaboradores o sólido do tipo HMS não se mostrou adequado para a estabilização de sítios ácidos de Brönsted após a funcionalização com o grupamento sulfônico. No entanto, neste trabalho o sólido similar se mostrou adequado para estabilizar as espécies cataliticamente ativas na superfície do sólido e promover a conversão de ésteres metílicos a partir da esterificação do ácido palmítico com metanol, assim como para o sólido SBA-15W.

O efeito do suporte de sílica tipo MCM-41 e SBA-15 foi investigado por Patel e colaboradores na imobilização do ácido tungstofosfórico e a atividade catalítica foi investigada na reação de esterificação do ácido oleico com metanol [147]. O sólido SBA-15 foi o que se mostrou mais adequado, pois levou a formação de sítios ácidos de Brönsted mais fortes e como consequência apresentou melhor desempenho catalítico na reação de esterificação do ácido oleico com metanol alcançando valores de conversão na faixa de 80 % em 4 h de reação utilizando razões molares ácido:álcool de 1:40 enquanto que o sólido MCM-41 alcançou conversões similares em 8 h de reação. Este melhor desempenho foi justificado devido às propriedades texturais dos sólidos. Além disso, os sólidos investigados mantiveram a

atividade catalítica em 4 ciclos de reação sem redução significativa nos valores e conversão.

Para os sólidos mesoporosos investigados neste trabalho (HMS-W e SBA-15W) observou-se que os sólidos mantiveram a atividade catalítica em pelo menos 4 ciclos de reação (Figuras 54 e 55).

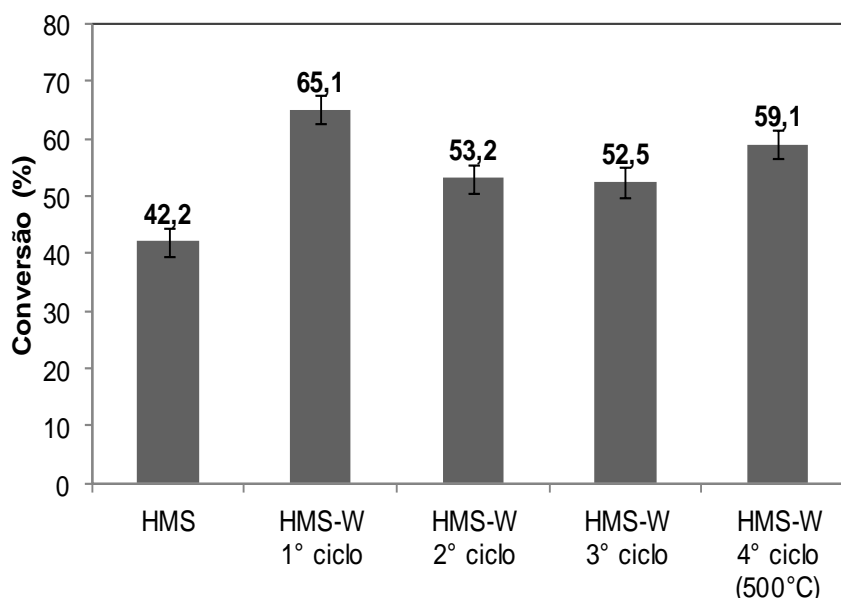


Figura 54: Resultados de conversão das reações de esterificação do ácido palmítico com metanol na reutilização dos sólidos de sílica HMS-W. Condições de reação: sistema solvotérmico a 120 °C; razão molar ácido:álcool 1:12; 10 % de catalisador (m/m) com relação a massa de ácido em 6 h de reação.

Na Figura 54 estão apresentados os resultados da avaliação da estabilidade e capacidade de reuso do sólido HMS-W. Observa-se que em um segundo ciclo de reação, houve um pequeno decréscimo de conversão alcançando um valor de 53,2 % que se manteve em um terceiro ciclo de reação. Para este sólido, a recuperação se deu pela separação do sólido ao final de reação, seguido da lavagem com metanol e secagem em estufa a 100 °C antes de ser reutilizado em um novo ciclo.

Quando o sólido recuperado do terceiro ciclo, foi submetido a um tratamento térmico a 500 °C por 3 h observou-se que o desempenho foi mais significativo, alcançando conversão em éster metílico de praticamente 60 %. Este fato indica que a etapa de tratamento térmico leva a uma reativação dos sítios catalíticos. Possivelmente a secagem a 100 °C não foi suficiente para

reativar os sítios catalíticos, devido à presença de moléculas de água ou de resíduos orgânicos da reação, que possam ter obstruído alguns sítios ácidos inativando-os para o reuso em novos ciclos.

Na Figura 55 estão apresentados os resultados da avaliação da estabilidade e capacidade de reuso do sólido SBA-15W. Observa-se que em um segundo ciclo de reação, também houve um decréscimo na conversão alcançando um valor de 48,6 %, mesma ordem que para o observado com o sólido HMS-W do primeiro para o segundo ciclo (Figura 54). De forma similar, este sólido quando envolvido em um terceiro ciclo de reação mostrou um pequeno decréscimo de conversão, alcançando um valor de 44,7 %.

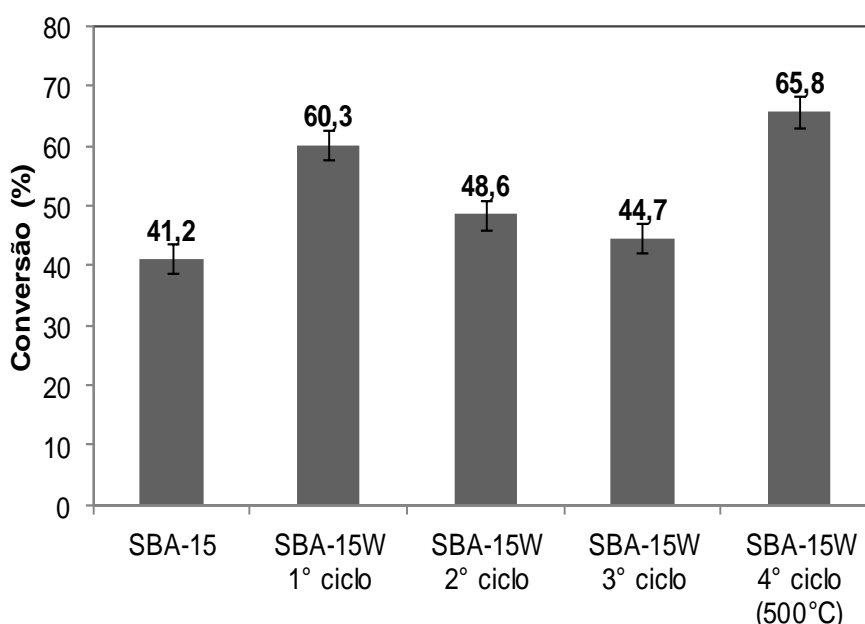


Figura 55: Resultados de conversão das reações de esterificação do ácido palmítico com metanol na reutilização dos sólidos de sílica SBA-15W. Condições de reação: sistema solvotérmico a 120 °C; razão molar ácido:álcool 1:12; 10 % de catalisador (m/m) com relação a massa de ácido em 6 h de reação.

Da mesma forma que para o sólido HMS-W, a recuperação dos sólidos se deu pela sua separação ao final de reação, seguido da lavagem com metanol e secagem em estufa a 100 °C antes de ser reutilizado em um novo ciclo. No entanto, quando o sólido recuperado do terceiro ciclo, foi submetido a um tratamento térmico a 500 °C por 3 h observou-se que o desempenho foi mais significativo, alcançando conversão em éster metílico de praticamente 65 %, levemente maior que para o primeiro ciclo de reação. Este fato indica

que a etapa de tratamento térmico leva a uma reativação dos sítios catalíticos. Possivelmente para este sólido a contaminação e inativação dos sítios ácidos no interior dos poros, tenha sido maior que para o sólido HMS-W, ou que a interação entre os sítios ácidos e as moléculas de água formadas durante o decorrer da reação seja consideravelmente mais forte, visto que a secagem a 100 °C não se mostrou suficiente para reativar os sítios catalíticos. Este fato sugere que a presença de sítios ácidos de Lewis, oriundos da presença de espécies de (W^{6+}) coordenativamente insaturadas, tem grande afinidade por moléculas contendo oxigênio, como a água. Embora o ensaio de acidez pela adsorção da *n*-butilamina não tenha sido conclusivo para afirmar a presença de sítios ácidos de Lewis, devido a sua composição química, a presença de tais sítios é esperada para esta classe de sólidos.

Em um estudo realizado anteriormente a respeito da capacidade de reuso de sólidos de sílica similares ao sólido SAW [32], ficou evidente que a imobilização das espécies de tungstênio pelo método *in situ*, não promoveu de maneira eficiente a estabilização das espécies ativas no suporte de sílica. Observou-se que com o reuso dos sólidos em novos ciclos de reação, as espécies de tungstênio sofreram uma lixiviação que foi acompanhada por um decréscimo na conversão em ésteres metílicos. Este fato evidencia a eficiência na estabilização das espécies de tungstênio nos suportes de sílica mesoporosa HMS-W e SBA-15W quando utilizou-se o método da impregnação aquosa. Os resultados apresentados anteriormente mostraram que a atividade catalítica se manteve com o reuso dos sólidos.

No trabalho de Yi e colaboradores foi investigada a presença de sítios ácidos de Brönsted e Lewis em uma série de sólido de sílica amorfa com a variação da concentração de tungstênio [148]. Observou-se um aumento da quantidade de sítios ácidos de Lewis com o aumento da concentração de tungstênio, devido principalmente a presença de cristalitos de WO_3 detectados por difratometria de raios X. Embora os sítios ácidos de Brönsted sejam considerados os centros ativos da reação de esterificação do ácido acético com etanol, os sítios ácidos de Lewis seriam os responsáveis por guiar os reagentes até o centro ativo de Brönsted, devido a forte interação entre o sítio ácido de Lewis com os elétrons desemparelhados dos reagentes.

Desta forma, para os sólidos investigados neste trabalho, os sítios ácidos de Brönsted seriam os responsáveis pela atividade catalítica na reação de esterificação do ácido palmítico com metanol, porém os sítios ácidos de Lewis exerceriam um papel fundamental, pois estes seriam os responsáveis pela ativação e regeneração dos sítios de Brönsted.

Embora a identificação dos sítios ácidos de Brönsted e de Lewis não tenha sido conclusivamente evidenciada pelas técnicas de caracterização utilizadas, os resultados encontrados sugerem que as espécies de tungstênio são as responsáveis pelo incremento no desempenho catalítico. Este fato demonstra o potencial que este tipo de material poroso apresenta para esta classe de reações, levando a crer que uma otimização dos parâmetros de síntese ou ainda uma otimização dos parâmetros da reação de esterificação podem melhorar significativamente os resultados catalíticos de conversão aos ésteres metílicos.

Além disso, independente do resultado de conversão na reação de esterificação, é evidente o potencial desta classe de sólidos para o desenvolvimento de catalisadores por processos heterogêneos de uma maneira mais abrangente e os resultados alcançados até o momento contribuem para o entendimento dos processos catalíticos utilizando compostos a base de tungstênio.

Outro fator de grande importância evidenciado pelos resultados alcançados neste trabalho está relacionado com o alinhamento com relação aos princípios da química verde, dentre eles podem ser destacados:

- a) A síntese dos sólidos de sílica pelo processo sol-gel utilizou água ou álcool como solventes, ou seja, não houve a geração de resíduos halogenados consideravelmente danosos ao meio ambiente e a saúde.
- b) As reações de esterificação de ácidos graxos com álcool se caracterizam por apresentar uma eficiência atômica próxima a 100 %. Além disso, não há reações secundárias, e se produz apenas água como subproduto da reação.
- c) A utilização de processos heterogêneos de catálise para esta classe de reação é interessante, pois grande parte do subproduto da reação é adsorvido na superfície do catalisador, que pode ser eliminado por simples processo de calcinação. Além da vantagem que os catalisadores por processos

heterogêneos apresentam, que é a facilidade na recuperação ao final de cada ciclo de reação e a capacidade de reutilização em novos ciclos.

d) Os ésteres metílicos foram quantificados por simples titulação de uma alíquota da reação, sem necessidade de tratamento ou purificação. Além disso, a titulação utiliza pequenas alíquotas de etanol como solvente, e uma solução aquosa de NaOH como titulante.

PARTE 2: MATRIZES DO TIPO CORE-SHELL COM SÍLICA REVESTINDO UM NÚCLEO MAGNÉTICO DE MAGNETITA

1.7. Procedimentos experimentais

1.7.1. Preparação das partículas magnéticas de magnetita

A síntese de partículas magnéticas foi realizada pelo método da coprecipitação dos cloretos férrico e ferroso [59,62].

Em um erlenmeyer adicionou-se 20 mL de uma solução aquosa de $\text{FeCl}_3 \bullet 6\text{H}_2\text{O}$ (1 mol/L) e 5 mL de uma solução de $\text{FeCl}_2 \bullet 4\text{H}_2\text{O}$ (2 mol/L) dissolvido em ácido clorídrico (2 mol/L). Adicionou-se a esta mistura 250 mL de hidróxido de amônio (0,7 mol/L) sob agitação mecânica por 30 minutos. O sólido preto formado foi lavado com água desionizada até pH neutro, sendo em seguida lavado com etanol (2 x 300 mL) e armazenado como uma suspensão em etanol.

A fim de determinar a relação mássica de Fe_3O_4 por volume (mL) da suspensão foram coletadas 3 alíquotas de 2 mL da suspensão de Fe_3O_4 em béquer de 10 mL previamente tarado. O material foi seco em estufa a 70 °C. Por meio da média da diferença das massas obteve-se a relação sólido Fe_3O_4 /mL de suspensão de 0,083 g/mL. O sólido preto obtido foi caracterizado por microscopia eletrônica de varredura e de transmissão (SEM e TEM) e difratometria de raios X (DRX).

1.7.2. Preparação da matriz do tipo core-shell com sílica revestindo um núcleo magnético de magnetita

As partículas magnéticas de Fe_3O_4 foram recobertas com sílica por meio da modificação das metodologias propostas por Ying e Rossi [60-62,68]. O processo de síntese foi realizado em etapas.

Etapas 1: Dissolveu-se 11,2 mL do surfactante Igepal CO-520 em 20 mL de cicloexano sob agitação por ultrassom branda por 10 min, em seguida 2 mL da suspensão de Fe_3O_4 foi adicionada mantendo-se a agitação por ultrassom por

1 h. Adicionou-se 12 mL de NH_4OH 28 % e 6,4 mL de TEOS e manteve-se a suspensão em repouso por 48 h.

Etapa 2: A suspensão obtida na etapa 1 foi lavada com etanol (5 x 52 mL) e as partículas magnéticas revestidas com sílica foram separadas da suspensão usando-se um ímã. Ao precipitado resultante foi adicionado 52 mL de etanol e a suspensão foi agitada por ultrassom até completa dispersão.

Etapa 3: À suspensão obtida na etapa 2 foram adicionados 112 mL de etanol e 74 mL de água desionizada, sendo esta mantida sob agitação no ultrassom por 1 h. Em seguida adicionou-se 10,9 mL de NH_4OH 28% e 21,5 mL de TEOS divididos em quatro adições em intervalos de 12 h cada (4x de 5,37 mL).

Etapa 4: Ao sólido resultante da etapa 3 foram adicionados 4 mL de NH_4OH 28 % e 20 mL de água desionizada, mantendo a suspensão em repouso por 12 h.

Etapa 5: Ao sólido resultante da etapa 4 foram adicionados mais 4 mL de uma solução de NH_4OH 3% e 6 mL de água desionizada mantendo-se em repouso por 24 h. Ao final o sobrenadante foi removido e o sólido foi seco em estufa a 80 °C, sendo este denominado de SiFe e posteriormente caracterizado por SEM, TEM, FTIR e DRX.

1.7.3. Imobilização de um composto de tungstênio em matriz do tipo core-shell com sílica revestindo um núcleo magnético de magnetita, pelo método *in situ*

Ao sólido resultante após a etapa 4 foram adicionados mais 4 mL de uma solução aquosa do Na_2WO_4 (10 mL de solução - 100 mmol/L). Em seguida adicionou-se mais 11 mL de água desionizada mantendo-se em repouso por 24 h. O sólido resultante foi exaustivamente lavado usando água desionizada até pH neutro para remover o tungstato de sódio que não ficou retido na matriz de sílica formada. O sólido marrom obtido foi seco em estufa a aproximadamente 80 °C e posteriormente caracterizado por SEM, TEM, FTIR e DRX sendo denominado SiFeW.

1.8. RESULTADOS E DISCUSSÃO

1.8.1. Caracterização dos sólidos do tipo core-shell com sílica revestindo um núcleo magnético de magnetita

As partículas magnéticas de magnetita (Fe_3O_4) foram sintetizadas pelo método da coprecipitação dos íons de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ sob condições alcalinas. O sólido preto obtido foi lavado com água desionizada para neutralizar o pH do meio e na sequência, com etanol para evitar a oxidação do (Fe^{2+}) para (Fe^{3+}). Embora o método da coprecipitação não apresente como característica a formação de partículas de tamanho e formas controladas, optou-se por esta metodologia devido à simplicidade, a rapidez e pelas condições brandas de temperatura e pressão [67,149]. Além disso, este método utiliza apenas água e etanol como solventes.

A síntese de sílica por meio do processo sol-gel é o método que vem sendo utilizado com sucesso para o revestimento de partículas magnéticas de ferro previamente preparadas [61,62,67]. Com a utilização desta metodologia, espera-se obter esferas magnéticas do tipo *core-shell*, compostas por partículas magnéticas de ferro no interior do material sólido sendo revestido com camadas de sílica.

Na etapa inicial espera-se observar a formação de uma fina camada de sílica sobre as partículas de magnetita (Fe_3O_4). Esta camada fina torna a magnetita mais estável em pH próximo de 7,0 e na mistura de água e etanol que é usada para formação das novas camadas de sílica [59].

O processo de recobrimento das partículas de magnetita por sílica ocorre inicialmente com a formação de uma microemulsão reversa pela presença do surfactante Igepal em cicloexano (Figura 56). Esta estrutura micelar com cabeça polar e cauda apolar promove a formação de um ambiente polar atrativo para a estabilização das moléculas de magnetita. Na microemulsão as micelas reversas atuam como um microrreator para o controle da formação das partículas esféricas, no interior das micelas [66]. Da mesma forma as moléculas do TEOS serão atraídas pela região polar levando a formação da camada de sílica ao redor das partículas de magnetita. Espera-se com a formação da micela reversa evitar que as esferas magnéticas formem

aglomerados podendo impedir que a sílica recubra uniformemente todas as esferas, desta forma espera-se obter partículas mais homogêneas tanto em relação ao tamanho quanto a dispersão [61,62,150].

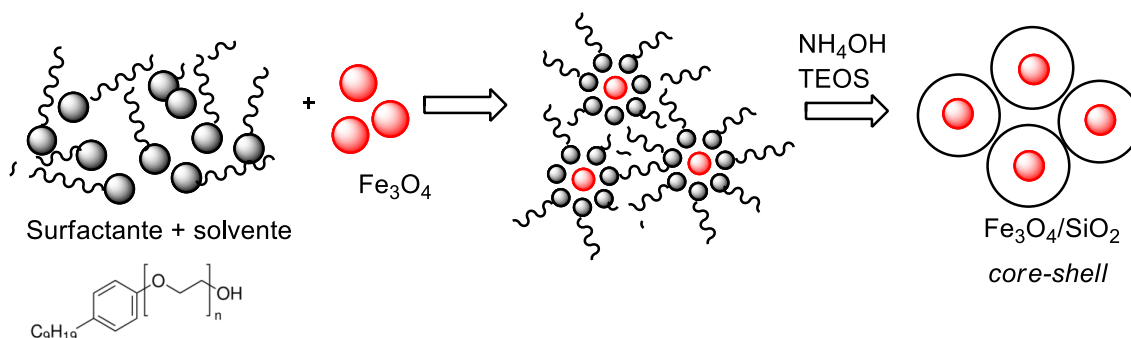


Figura 56: Esquema simplificado da síntese das partículas magnéticas de Fe_3O_4 recobertas com sílica.

Na preparação dos sólidos de partículas magnéticas revestidas com sílica, várias etapas de adição de amônia e TEOS foram realizadas de maneira a tentar promover a formação de camadas de sílica sobre as partículas magnéticas. Com este procedimento espera-se que o volume da partícula aumente com o aumento da concentração de TEOS e que a partícula magnética fique de fato recoberta com sílica, podendo assim se estudar o efeito catalítico da partícula de sílica sem a influência de qualquer efeito catalítico do núcleo magnético. A adição de uma concentração muito alta de TEOS de uma só vez também pode levar a formação de partículas isoladas de sílica sem o núcleo da magnetita. Portanto foi escolhido efetuar o procedimento de recobrimento em várias etapas.

O recobrimento das partículas magnéticas com sílica também visa impedir que os núcleos magnéticos se aproximem. Este fato pode promover uma melhor dispersão do sólido, fator bastante relevante na sua avaliação em catálise por processos heterogêneos.

A adição de compostos com atividade catalítica reconhecida durante o processo de recobrimento do sólido pode promover a sua imobilização na matriz de sílica formada, e adicionalmente a propriedade magnética pode facilitar de maneira significativa a separação do sólido catalítico após uma reação em processo heterogêneo [64].

A separação do sólido catalítico com o auxílio de um campo magnético externo apresenta várias vantagens sobre o método comumente utilizado, onde há a necessidade de etapas de centrifugação para a recuperação do sólido, que pode levar a perda parcial do material após cada reação, como pode ser observado na Figura 57. Observa-se a atração das partículas magnéticas SiFe por um campo magnético externo (imagem (b)).

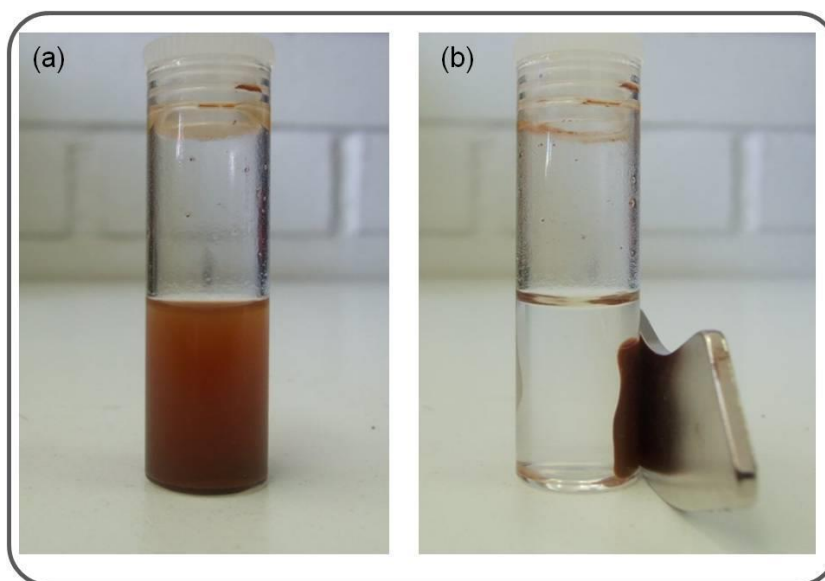


Figura 57: Imagens fotográficas das partículas magnéticas do tipo *core-shell* preparadas neste trabalho (SiFe): (a) partículas dispersas em solução de etanol e (b) partículas atraídas por um campo magnético externo.

Sendo assim foi feita uma tentativa de imobilização do tungstato de sódio na matriz de magnetita recoberta com sílica. O sólido obtido foi caracterizado por fluorescência de raios X, espectrometria de energia dispersiva de raios X e espectroscopia fotoeletrônica de raios X, para a determinação do teor de tungstênio imobilizado. Porém não foi observada a presença de tungstênio na amostra. Uma explicação para este fato é que possivelmente uma quantidade muito pequena de tungstênio tenha ficado imobilizada e esta pequena quantidade não atingiu os limites de detecção das técnicas empregadas na sua investigação. Além disso, todas as espécies de tungstênio adicionadas durante a etapa de formação do sólido de sílica podem ter sido lixiviadas durante o processo de lavagem do sólido.

1.8.1.2. Análise textural

As informações relacionadas às propriedades texturais dos sólidos foram obtidas por meio das medidas de adsorção de N_2 , as isotermas de adsorção (Figuras 58) podem fornecer os valores de área superficial específica (S_{BET}), volume de poro (V_p) bem como os diâmetros médios de poros (D_p) (Tabela 7).

Tabela 7: Propriedades texturais dos sólidos magnéticos do tipo *core-shell*.

Sólido	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ (%) ^a	S _{BET} (m ² /g)	D _p (nm)	V _p (cm ³ /g)
SiFe	3,15	5,9	52,2	0,07
SiFeW	3,17	2,1	138,8	0,07

^a determinação obtido por FRX.

De acordo com as isotermas de adsorção de N_2 para os sólidos SiFe e SiFeW (Figura 58) observa-se uma isoterma do *Tipo II* característica de sólidos macroporosos (diâmetro de poros maiores que 50 nm) ou ainda não porosos. Visto que estes sólidos apresentaram diâmetros de poros maiores do que 50 nm (Tabela 7), bem como a ausência de histerese, sugerem que estes sólidos sejam considerados como sendo macroporosos. No entanto, como estes sólidos não apresentaram uma curva de distribuição de poro definida ou homogênea, bem como o pequeno valor de área superficial específica que estes sólidos apresentaram podem sugerir também a ausência de porosidade [122,123].

Provavelmente as espécies cristalinas dos óxidos de ferro (da ordem de 30 % em massa em relação à matriz de sílica na base óxido – Tabela 7) tenham bloqueado todos os poros do sólido de sílica durante a formação da matriz inorgânica o que levou a uma redução do valor de área superficial específica. Esta redução se tornou mais evidente para o sólido SiFeW, onde adicionou-se uma solução de Na₂WO₄ em uma etapa final da formação da matriz de sílica. A adição de espécies aniônicas durante esta etapa pode ter contribuído para a formação de partículas mais agregadas, levando a uma redução no valor da área superficial.

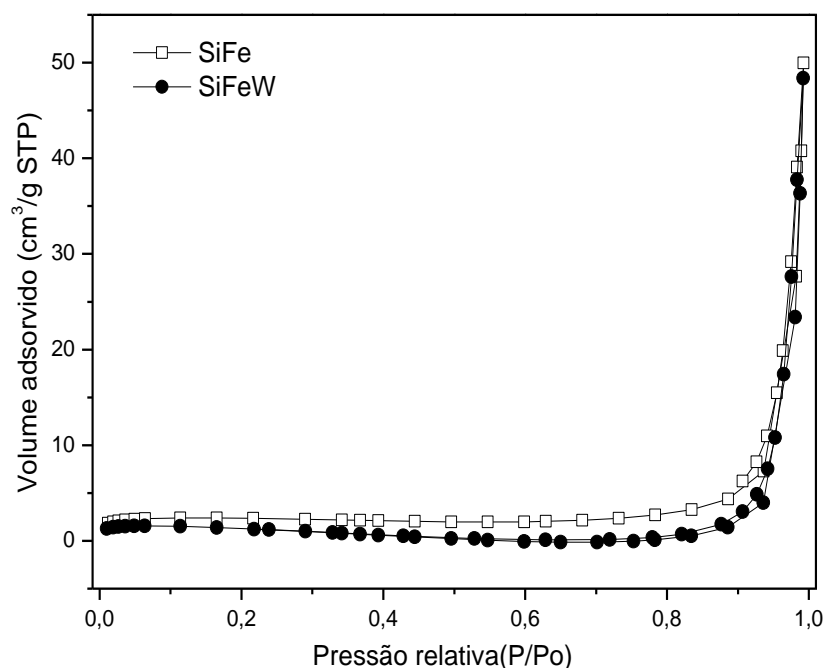


Figura 58: Isoterma de adsorção de N_2 para os sólidos SiFe e SiFeW preparados.

1.8.1.3. Difratometria de raios X

Na Figura 59 são apresentados os difratogramas de raios X para os sólidos magnéticos sintetizados a partir do recobrimento das partículas magnéticas de ferro por sílica.

Com relação aos difratogramas de raios X do óxido de ferro precursor (Figura 59, pode-se observar picos de difração em $18,3^\circ$, $30,4^\circ$, $35,8^\circ$, $43,5^\circ$, $53,9^\circ$, $57,4^\circ$ e $63,1^\circ$ em valores de 2θ , que podem ser atribuídos aos planos de difração da magnetita (Fe_3O_4) com estrutura cristalina tipo espinélio invertido de acordo com banco de dados JCPDS [151]. No entanto, pode-se observar uma leve distorção nos picos de difração que podem estar relacionados a uma possível mistura de óxidos de ferro devido à presença da maghemita (λ - Fe_2O_3), visto que os picos de difração destes dois óxidos são praticamente os mesmos [152,153].

Os difratogramas referentes aos sólidos de magnetita recoberta com sílica (SiFe) e ao sólido sintetizado na presença do tungstato de sódio (SiFeW) apresentaram um sinal na forma de um halo amorfo na região de 20 a 30° em 2θ , típicos de sílica amorfa. Este fato sugere a formação das camadas de sílica

recobrando as partículas magnéticas. No entanto, é possível observar a presença de alguns picos de difração referentes aos óxidos de ferro, sendo mais evidentes no difratograma referente ao sólido SiFe sugerindo que algumas esferas não foram totalmente recobertas pela sílica.

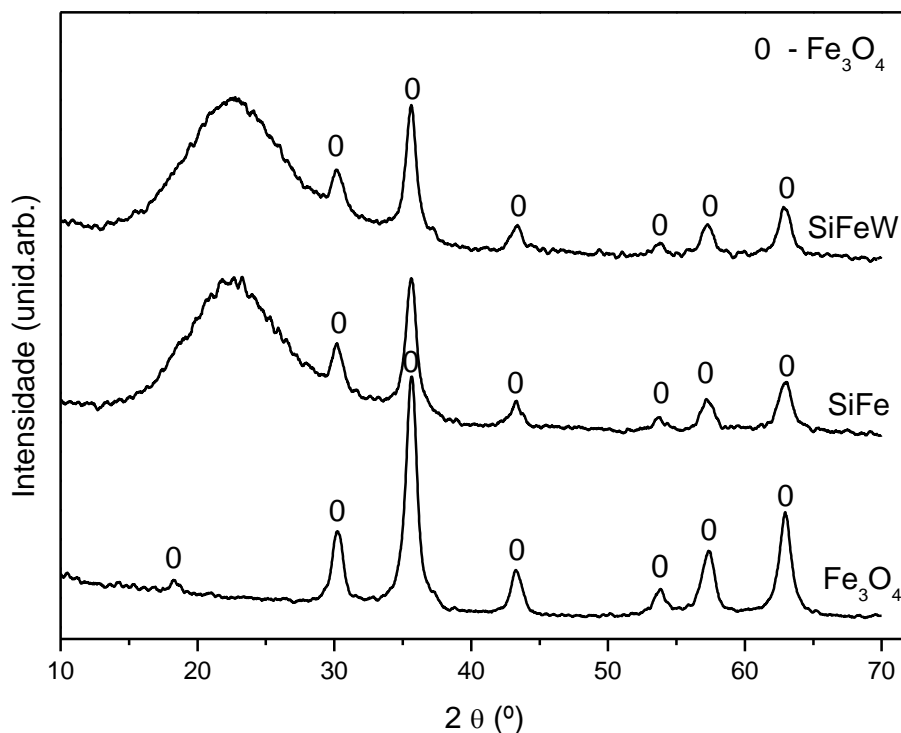


Figura 59: Difratogramas dos sólidos magnéticos sintetizados a partir do recobrimento das partículas magnéticas de ferro por sílica. O símbolo 0 refere-se aos picos de difração da magnetita.

De acordo com dados cristalográficos foi possível determinar o diâmetro da partícula (D_p) de Fe_3O_4 por meio da equação de Sherrer [68]:

$$D_p = \frac{k\lambda}{B \cos \theta}$$

Onde: λ é o comprimento de onda da radiação de cobre (0,154 nm), K é a constante de Sherrer para partículas esféricas (0,94), θ é o ângulo de difração e B é a largura do pico a meia altura.

Para a determinação do diâmetro médio das partículas utilizou-se o plano de difração (311) referente ao pico de difração em 53,6° em 2θ , sendo obtido o valor de 8,6 nm. Este valor é consideravelmente pequeno, quando se utiliza o método da coprecipitação para a síntese dos óxidos.

Lemine e colaboradores sintetizaram a magnetita pelo método sol-gel em condições supercríticas de etanol e obtiveram cristais de Fe_3O_4 de 8 nm [154]. Este fato indica que por um método mais simples e rápido, como o método da coprecipitação, é possível obter partículas com um diâmetro médio consideravelmente pequeno. O tamanho das partículas exerce influência no comportamento magnético do óxido, pois, quanto menor o tamanho das partículas maior será o caráter superparamagnético do óxido. Tal afirmação é válida tanto para as partículas de magnetita (Fe_3O_4) como também para a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [64,154].

1.8.1.4. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Na Figura 60 são apresentados os espectros vibracionais na região do infravermelho para os sólidos magnéticos sintetizados a partir do recobrimento das partículas magnéticas de ferro por sílica.

Os espectros de FTIR referentes aos sólidos do tipo *core-shell* (SiFe e SiFeW) apresentam bandas características de sólidos de sílica (Figura 60): banda na região de 1090 cm^{-1} atribuída ao estiramento assimétrico $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$; banda em 960 cm^{-1} referente a deformação axial da ligação $\nu(\text{Si-OH})$; a banda em 800 cm^{-1} atribuída ao estiramento simétrico $\nu_{\text{s}}(\text{Si-O-Si})$ e em 470 cm^{-1} banda característica de deformação angular $\delta(\text{Si-O-Si})$ [42,32,134]. Além disso, as bandas largas na região de 3500 cm^{-1} , e 1630 cm^{-1} são característica das vibrações dos grupos O-H, oriundas da presença de moléculas de água adsorvidas/absorvidas na superfície da sílica, ou devido a presença de grupos (Si-OH) terminais (Figura 60) [42,134,135].

No espectro do óxido de ferro observa-se uma banda alargada na região de 580 cm^{-1} atribuído ao modo de vibração de estiramento da ligação $\nu(\text{Fe-O})$, além das bandas na região de 3500 cm^{-1} , e 1630 cm^{-1} que são característica das vibrações dos grupos O-H, oriundas da presença de moléculas de água adsorvidas/absorvidas na superfície [134,68].

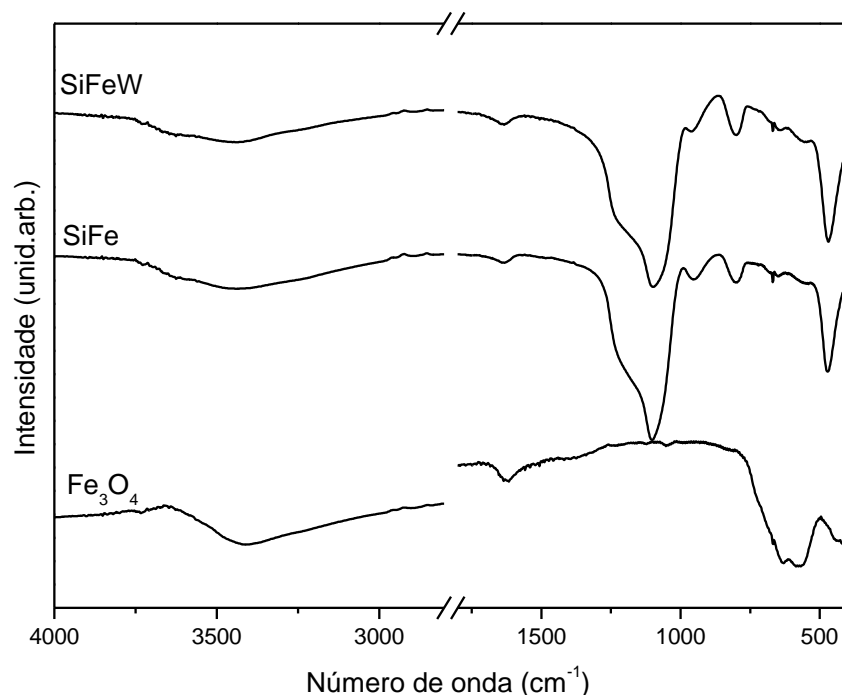


Figura 60: Espectros vibracionais na região do infravermelho para os sólidos magnéticos preparados (Fe_3O_4 , SiFe e SiFeW).

Os sólidos SiFe e SiFeW foram submetidos ao ensaio de adsorção da *n*-butilamina por 1 h e na sequência os espectros de infravermelho foram registrados, porém não se observou qualquer banda que pudesse caracterizar a presença da amina adsorvida na superfície dos sólidos.

1.8.1.5. Microscopia eletrônica de varredura

Os sólidos preparados foram analisados por microscopia eletrônica de varredura e as imagens podem ser observadas na Figura 61, o que possibilitou fazer uma avaliação quanto a sua morfologia.

De acordo com as imagens de SEM, observa-se em (a) que o sólido magnético Fe_3O_4 , não apresentou morfologia bem definida, apenas se observam aglomerados de partículas, sendo algumas esféricas e algumas placas. Após o recobrimento pela sílica a partir do processo sol-gel (imagem b) pode-se observar a formação de partículas esféricas para os sólidos SiFe e SiFeW, como esperado, quando se utiliza a metodologia sol-gel no modo hidrolítico seguindo a metodologia de Stober [155], sendo que as partículas se

encontram consideravelmente homogêneas com relação ao seu tamanho na faixa de 1 μm .

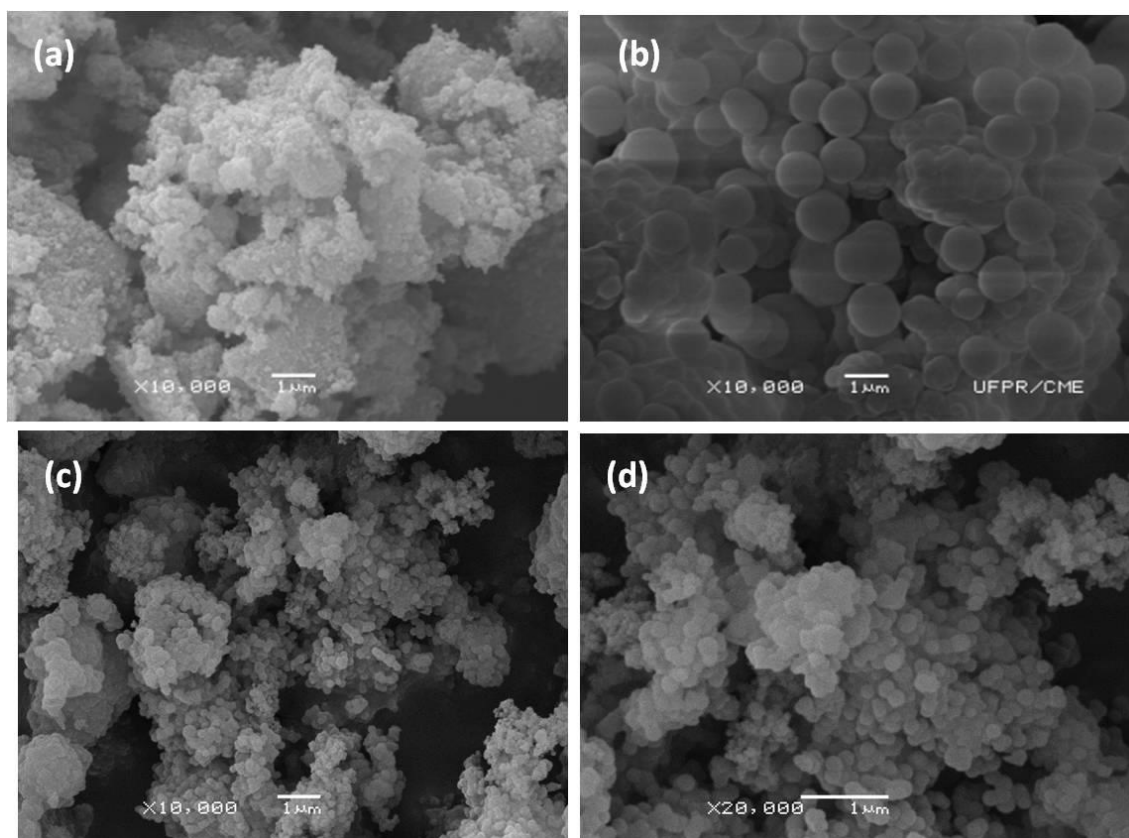


Figura 61: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (aumento de 10,000 vezes) dos sólidos obtidos na tentativa de recobrimento das partículas de magnetita (Fe_3O_4): (a) Fe_3O_4 , (b) SiFe e (c) SiFeW e (d) SiFeW (aumento de 20,000 vezes).

1.8.1.6. Microscopia eletrônica de transmissão

Os sólidos preparados foram analisados por microscopia eletrônica de transmissão e os resultados estão apresentados nas Figuras 62 a 64.

Da mesma forma que as imagens de SEM, nas imagens de TEM (Figura 62) pode-se observar que para o sólido Fe_3O_4 , imagem (h), as partículas aparentam a morfologia esférica de tamanhos variados e muito inferior a 50 nm. Além disso, observa-se também partículas que não apresentam morfologia definida ou clara, observando-se aglomerados de partículas pseudo-esféricas. No entanto, após o recobrimento das partículas por sílica pelo processo sol-gel em meio básico (método de Stober [155]), pode-se observar a presença das partículas esféricas, imagens (a até g) em diferentes regiões e

ampliações, referentes ao sólido SiFe. Observa-se para este sólido a presença de partículas esféricas de variados tamanhos, porém a maioria das partículas se encontram menores do que 50 nm. Além disso, observa-se a presença de partículas esféricas de sílica pura, consideravelmente maiores do que as partículas do tipo *core-shell* (imagens c, f e g). A formação das partículas do tipo *core-shell* pode ser visualizada de maneira mais clara na Figura 63. Observa-se nas regiões mais escuras, interior das partículas, a presença das partículas de óxido de ferro. Bem como pode-se observar na região mais clara e externa, a formação das camadas de sílica revestindo o núcleo magnético (Figura 63).

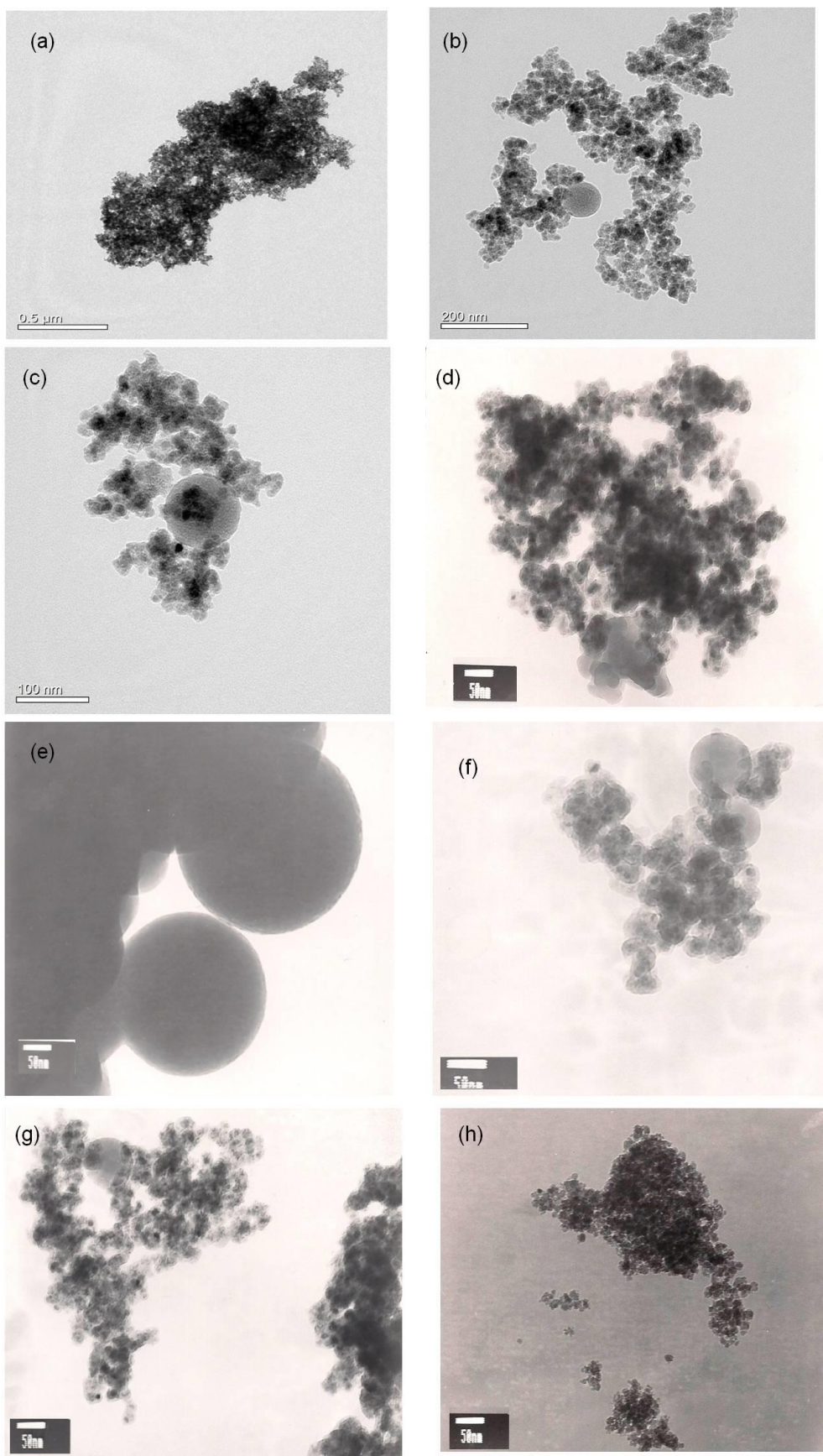


Figura 62: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão: (a) até (g) sólido SiFe e (h) Fe_3O_4 .

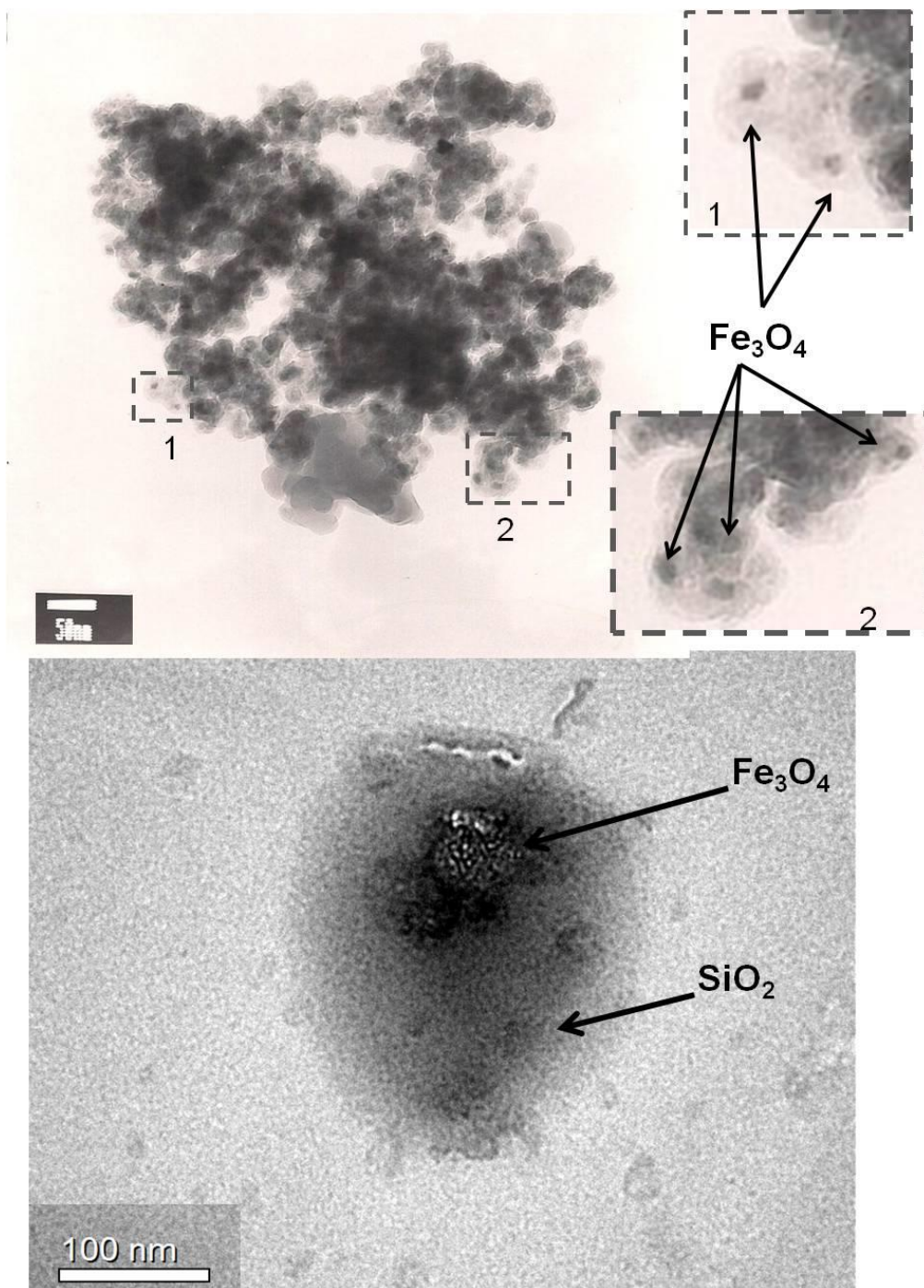


Figura 63: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão referente aos SiFe indicando a formação da estrutura do tipo *core-shell* com sílica revestindo o núcleo magnético de magnetita.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão em campo claro e escuro de diferentes regiões do sólido SiFeW estão apresentados na Figura 64.

Esta técnica em campo escuro utiliza um feixe de elétrons difratados, sendo assim é possível observar a formação de partículas cristalinas difratadas.

As imagens na região de campo escuro (d), (e) e (h) evidenciam a presença de espécies cristalinas que podem ser atribuídas as espécies de Fe_3O_4 altamente dispersas na matriz de sílica formada.

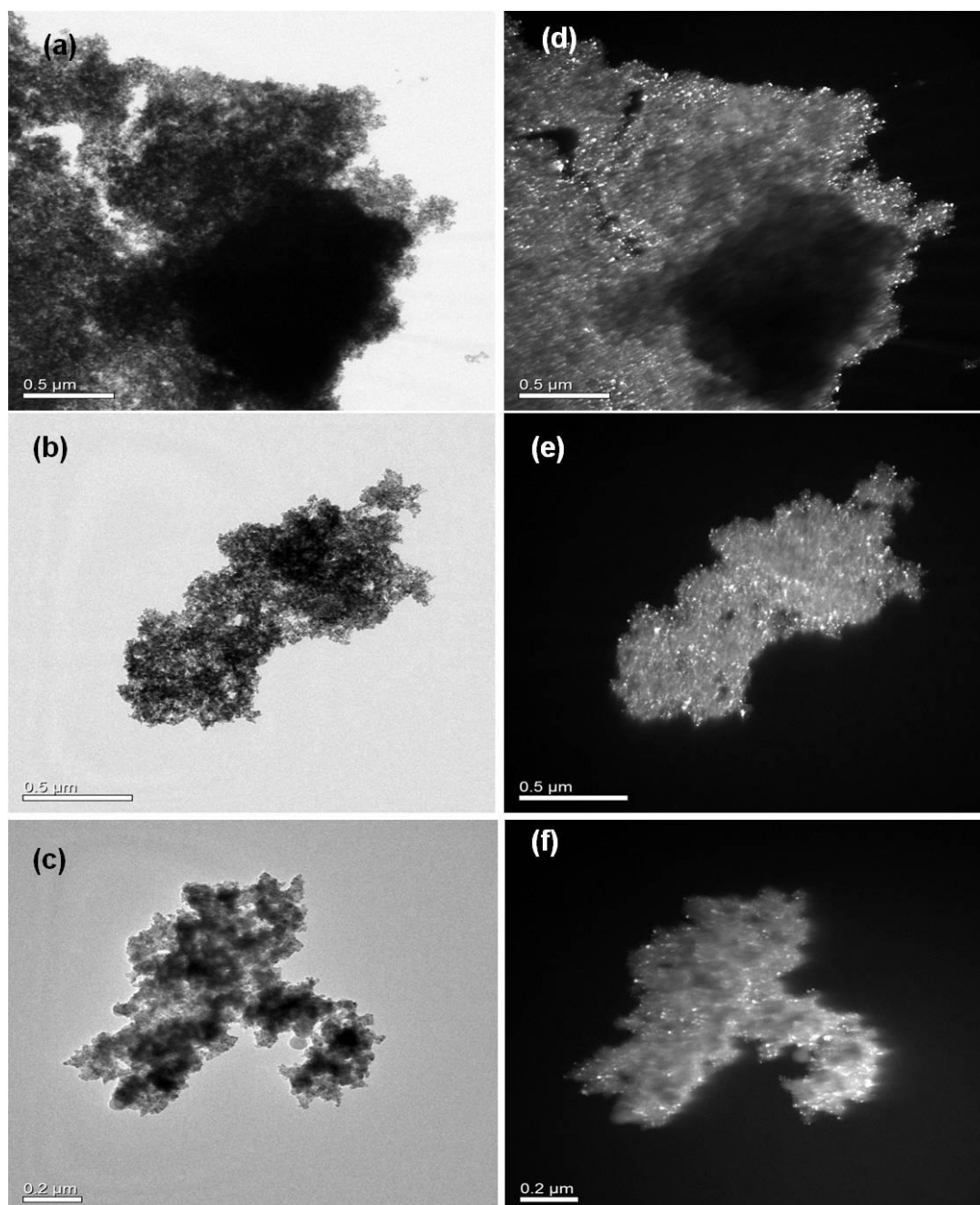


Figura 64: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em campo claro e campo escuro (difração de elétrons nas partículas cristalinas) SiFe confirmando a presença da magnetita cristalina na sílica.

1.8.2. Investigação da atividade catalítica nas reações de esterificação de ácidos graxos com metanol

As reações de esterificação dos ácidos graxos palmítico e láurico com metanol utilizando os sólidos do tipo *core-shell* como catalisadores foram realizadas em sistema pressurizado sob vapor de metanol e o grau de conversão dos ácidos aos ésteres correspondentes foram caracterizados por simples titulação de uma alíquota do produto de reação com solução 0,01 mol L⁻¹ de NaOH previamente padronizada, norma AOCS Ca-5a-40 [118].

Os resultados de conversão dos ésteres metílicos apresentados nas Figuras 65, 67 até 69 evidenciam o potencial catalítico dos sólidos do tipo *core-shell* preparados neste trabalho, nas reações de esterificação do ácido palmítico e do ácido láurico.

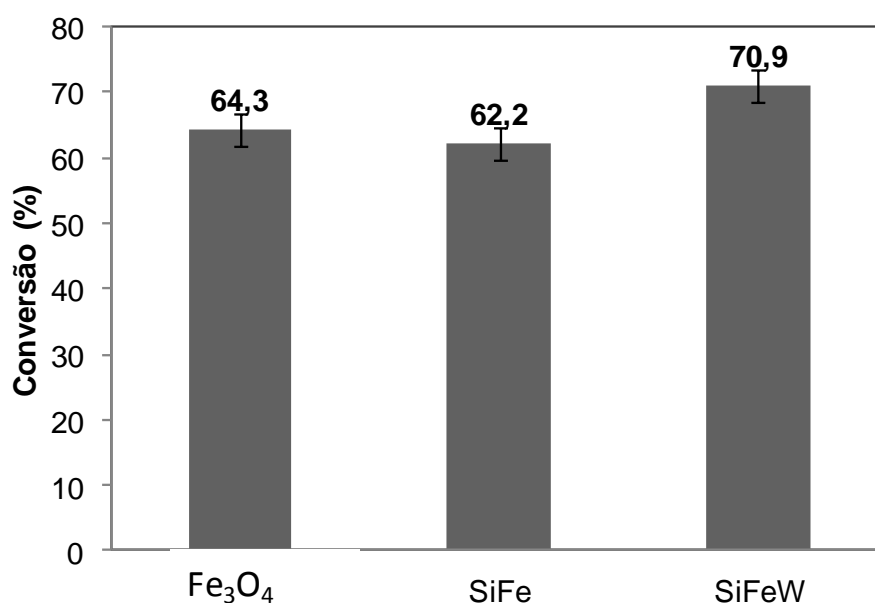


Figura 65: Resultados de conversão das reações de esterificação do ácido palmítico com metanol utilizando os sólidos de sílica do tipo *core-shell* e do Fe₃O₄ como catalisadores. Condições de reação: sistema solvotérmico a 120 °C; razão molar ácido:álcool 1:12; 10 % de catalisador (m/m) com relação a massa de ácido em 6 h de reação.

Para os sólidos magnéticos preparados, os resultados catalíticos foram surpreendentes e observaram-se valores de conversão bastante significativos (Figura 65). Os três sólidos preparados (Fe₃O₄, SiFe e SiFeW) apresentaram

conversões acima de 60 % num primeiro ciclo de reação. Pode-se observar que os sólidos de magnetita pura e revestida com sílica apresentaram conversões similares, alcançando valores de 64,3 % para o sólido de magnetita pura, 62,2 % para o sólido SiFe e de 70,9 % para o sólido SiFeW. O sólido SiFeW foi sintetizado na presença do Na_2WO_4 numa etapa final, possivelmente a presença do composto tenha levado a formação de um sólido com características diferentes do sólido SiFe que levou a um melhor desempenho catalítico. Outra possibilidade é que pequenas quantidades de espécies de tungstênio tenham sido imobilizadas na superfície do sólido, indetectáveis pelas técnicas de caracterização utilizadas, porém suficientes para levar a formação de sítios catalíticos mais ativos. Além disso, a atividade catalítica do sólido SiFeW também pode estar relacionada com a presença de espécies de magnetita que não foram recobertas por camadas de sílica, visto que o óxido puro apresenta atividade catalítica na reação de esterificação do ácido palmítico com metanol.

O resultado de atividade catalítica da magnetita foi um resultado aparentemente surpreendente, pois não há muitos relatos da sua utilização como espécie catalítica ativa nas reações de esterificação. No entanto, se observa nos trabalhos descritos na literatura que muitas vezes os núcleos de magnetita ou maghemita (Fe_3O_4 e $\lambda\text{-Fe}_2\text{O}_3$) não atuam somente como um suporte inorgânico com característica magnéticas, mas também atuam como espécies cataliticamente ativas. A natureza dos sítios ácidos de Lewis dos óxidos de ferro se mostra suficiente para catalisar uma série de reações orgânicas [67,149].

Karami e colaboradores investigaram a atividade catalítica do Fe_2O_3 em reações de condensação de aldeídos com 1,3-ciclohexanodiona para a formação de xantenos [156]. Os resultados evidenciaram o bom desempenho catalítico da magnetita, alcançando altos valores de rendimento em curtos tempos de reação quando comparados com outros catalisadores já descritos para esta classe de reação. Além disso, a reação ocorreu em solução aquosa, o que mostra a grande vantagem da utilização deste sólido, bem como a estabilidade e capacidade de reuso em pelo menos 5 ciclos de reação sem redução da atividade catalítica. A atividade catalítica foi atribuída a natureza ácida de Lewis que este sólido apresenta, devido a presença dos orbitais 3d

vazios do metal que podem receber um par de elétrons do oxigênio aldeído carbonílico, tornando o carbono da carbonila susceptível ao ataque nucleofílico, dando sequência ao mecanismo até a formação dos produtos.

Dash e colaboradores investigaram a magnetita como catalisador na reação de redução de azidas para amidas utilizando hidrazina como fonte de hidrogênio [157]. A reação em meio aquoso, alcançou praticamente 100 % de conversão em poucas horas de reação. O sólido apresentou capacidade de reuso em pelo menos 10 ciclos de reação sem redução da atividade catalítica. Este processo apresentou várias vantagens como a utilização de água como solvente, a utilização da hidrazina como fonte de H_2 leva a formação de apenas H_2O e N_2 como subprodutos, além da estabilidade e alto desempenho catalítico do sólido.

Kolvari e colaboradores investigaram a atividade da maghemita na síntese de Hantzsch para a formação dihidropiridinas em condições brandas de reação [158]. Os autores evidenciaram que a atividade catalítica da maghemita é mais pronunciada com a redução do tamanho das partículas. Observou-se que o material nano- γ - Fe_2O_3 (14 nm) alcançou rendimentos da ordem de 95 % em 25 minutos de reação, sem a necessidade de utilização de solvente, neste caso os próprios reagentes agiram como solventes da reação. A atividade catalítica foi atribuída à presença de sítios ácidos de Lewis devido à presença de (Fe^{3+}) que pode aceitar o par de elétrons do oxigênio carbonílico, tornando o carbono carbonílico susceptível ao ataque nucleofílico pelas espécies nitrogenadas, levando a formação dos produtos da condensação.

Sendo assim, estes resultados sugerem que na reação de esterificação do ácido palmítico com metanol, a atividade catalítica pode ser atribuída à presença de sítios ácidos de Lewis pela presença das espécies deficientes de elétrons (Fe^{3+}). Um mecanismo de reação pode ser representado pelas etapas descritas na Figura 66. Como o (Fe^{3+}) apresenta orbitais 3d incompletos, estes podem acomodar um par de elétrons proveniente do átomo de oxigênio da carbonila do ácido graxo (etapa 1). Essa interação leva a um aumento na densidade de carga positiva no carbono carbonílico, tornando-o susceptível ao ataque nucleofílico do par de elétrons do oxigênio da hidroxila do metanol levando a consequente formação de um intermediário tetraédrico (etapa 2). Na sequência ocorre a eliminação de uma molécula de água do intermediário e o

éster alquílico formado permanece adsorvido na superfície do catalisador (etapa 3). Com a dessorção do éster metílico, a superfície do catalisador fica livre para participar dos próximos ciclos catalíticos (etapa 4).

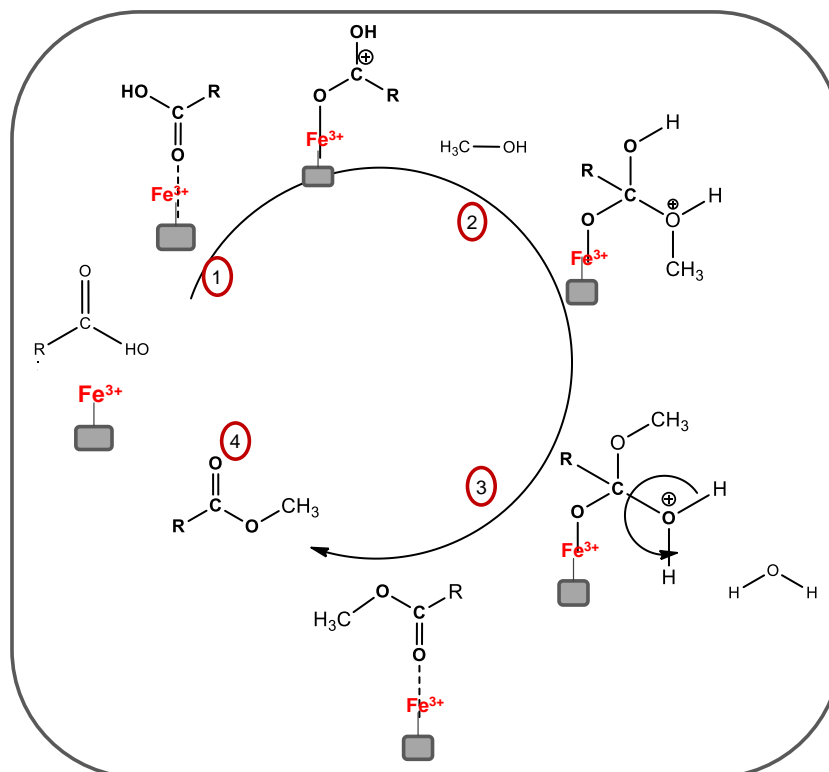


Figura 66: Proposta de mecanismo de reação para a esterificação de ácidos graxos com metanol na presença de sítios ácidos de Lewis (Fe^{3+}) disponíveis na superfície do sólido. R representa a cadeia carbônica do ácido graxo [108].

Para os sólidos SiFe e SiFeW acredita-se que o mecanismo siga pelo mesmo caminho, devido a presença das espécies (Fe^{3+}) disponíveis na matriz de sílica. Desta forma, a camada de sílica teria não só o papel de estabilizar as espécies de ferro no interior do sólido do tipo *core-shell*, como também promover o contato dos reagentes até os sítios ativos no sólido. De acordo com os resultados das análises texturais, acredita-se que as espécies tenham sido imobilizadas também na sílica, visto que os sólidos não apresentaram qualquer porosidade após a síntese. As partículas de óxido de ferro consideravelmente pequenas (8,6 nm) também podem ter contribuído para os altos valores de conversão.

Os sólidos também foram investigados quanto à capacidade de reuso em novos ciclos de reação e observou-se que todos os sólidos mantiveram a

atividade catalítica em pelo menos três ciclos de reação avaliados. Os resultados estão apresentados nas Figuras 67 a 69.

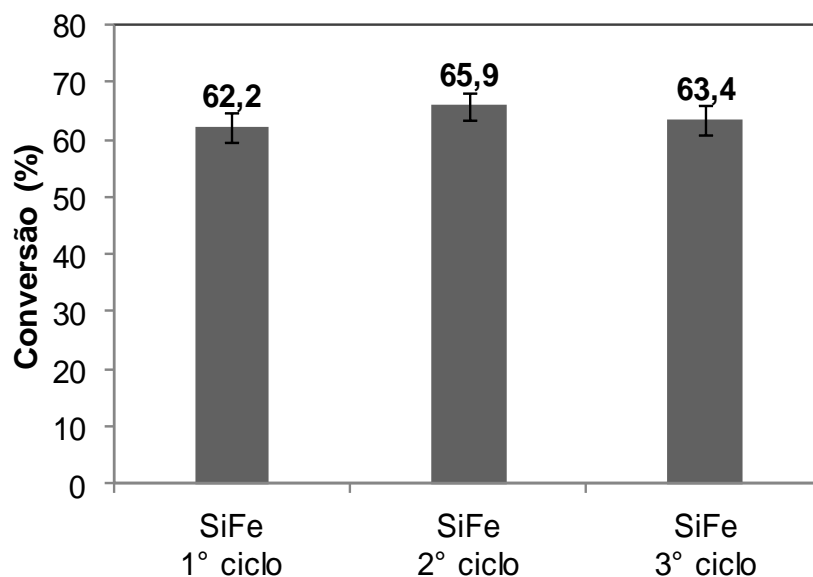


Figura 67: Resultados de conversão das reações de esterificação do ácido palmítico com metanol no reuso dos sólidos catalíticos de sílica do tipo *core-shell* SiFe. Condições de reação: sistema solvotérmico a 120 °C; razão molar ácido:álcool 1:12; 10 % de catalisador (m/m) com relação a massa de ácido em 6 h de reação.

Na Figura 67 estão apresentados os resultados do reuso do sólido SiFe. Após a recuperação do sólido ao final da reação, por simples aproximação de um campo magnético externo, seguidos da etapa de lavagem com metanol e secagem em estufa a 100 °C. O sólido manteve sua atividade em pelo menos três ciclos de reação investigados, mantendo a conversão em um valor próximo a 63 %.

Na Figura 68 estão apresentados os resultados do reuso do sólido SiFeW. Após a recuperação do sólido ao final da reação, por simples aproximação de um campo magnético externo, seguidos da etapa de lavagem com metanol e secagem em estufa a 100 °C. O sólido manteve sua atividade, porém observou-se uma leve redução num segundo ciclo de reação, alcançando um valor de 61,1 %. No entanto, num terceiro ciclo de reação observou-se um valor de conversão praticamente constante alcançando um valor de 62,9 % similar ao valor encontrado no terceiro ciclo de reação do sólido similar SiFe (Figura 67). Provavelmente num segundo ciclo as etapas de lavagem e reativação do sólido do primeiro ciclo não tenham sido suficientes

para ativar todos os sítios catalíticos disponíveis, consequentemente levando a um decréscimo no valor de conversão. Outra hipótese é que o sólido do primeiro ciclo de reação apresentasse além das espécies de ferro, também espécies de tungstênio. Estas espécies podem ter sido lixiviadas após o primeiro ciclo de reação, levando a uma redução no valor de conversão.

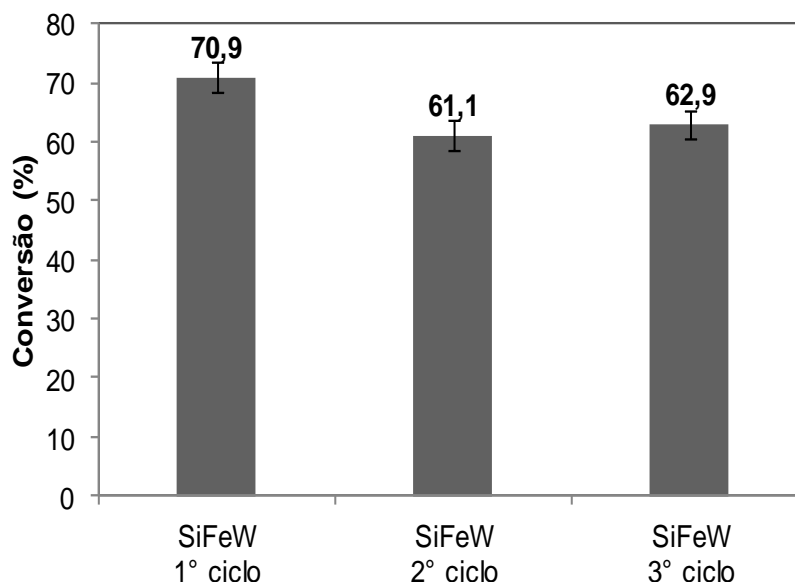


Figura 68: Resultados de conversão das reações de esterificação do ácido palmítico com metanol no reuso dos sólidos de sílica do tipo *core-shell* SiFeW. Condições de reação: sistema solvotérmico a 120 °C; razão molar ácido:álcool 1:12; 10 % de catalisador (m/m) com relação a massa de ácido em 6 h de reação.

O sólido Fe_3O_4 também foi investigado com relação à capacidade de reuso e os resultados de conversão estão apresentados na Figura 69. Para este sólido a atividade catalítica e a capacidade de reuso foi investigada tanto na esterificação do ácido palmítico como também para o ácido láurico. Pode-se observar que para o láurico a atividade catalítica foi mais pronunciada que para o ácido palmítico, alcançando um valor de conversão de 96,3 % num primeiro ciclo de reação, um incremento de mais de 30 % na conversão em ésteres metílicos. Este fato pode estar relacionado com o maior tempo de reação utilizado para a reação com o ácido láurico, visto que esta reação ocorreu ao final de 24 h. Outro fator que pode influenciar nos resultados de conversão é o tamanho da cadeia carbônica dos ácidos. No ácido láurico a cadeia carbônica é composta por 12 carbonos saturados e no ácido palmítico por 16 carbonos

saturados, como consequência o ácido láurico apresenta uma polaridade maior o que poderia levar a uma afinidade maior pela superfície polar do catalisador, facilitando o contato com o sítio ativo e levando a maiores valores de conversão. No entanto, independente do fator que levou a um incremento no valor da conversão, observa-se que o sólido Fe_3O_4 mantém sua atividade catalítica em pelo menos três ciclos de reação investigados, com uma pequena redução no valor de conversão num terceiro ciclo de reação quando se utilizou o ácido palmítico apontando para um valor de 54,7 %. Esta pequena redução pode estar associado a uma possível aglomeração das partículas magnéticas com o reuso dos sólidos. Desta forma, a aglomeração pode levar a um aumento do diâmetro das partículas, levando a uma redução da área superficial, que consequentemente pode levar a uma redução da atividade catalítica.

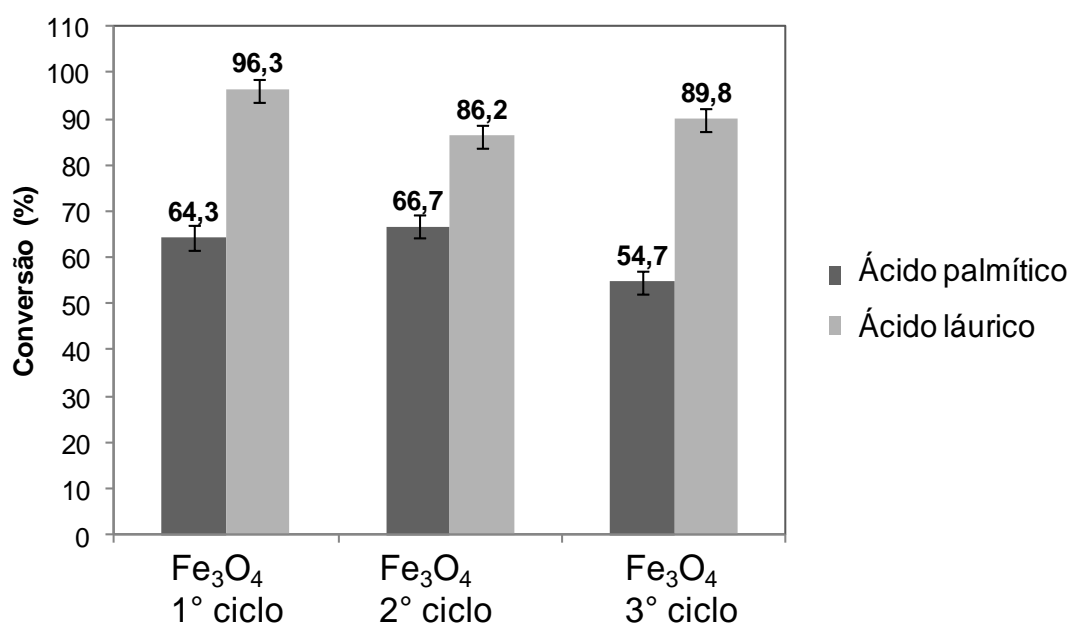


Figura 69: Resultados de conversão das reações de esterificação do ácido palmítico e do ácido láurico com metanol, no reuso dos sólidos catalíticos de Fe_3O_4 . Condições de reação: sistema solvotérmico a 120 °C; razão molar ácido:álcool 1:12; 10 % de catalisador (m/m) com relação a massa de ácido em 6 h de reação para o ácido palmítico e 24 h de reação para o ácido láurico.

Além disso, os sólidos foram investigados ao final de 24 h de reação, e pode-se observar que para todos os sólidos houve um incremento no valor de conversão, alcançando valores de 82,5 % para o sólido SiFe , 85,4 % para o

sólido SiFeW e de 79,3 para o Fe_3O_4 . Estes resultados evidenciam mais uma vez o bom desempenho catalítico dos sólidos na reação de esterificação do ácido palmítico com metanol.

Apesar de estes resultados serem interessantes e promissores, as partículas de ferro sem recobrimento com sílica podem ser degradadas ao longo do tempo devido à oxirredução dos átomos de ferro, o que poderia inviabilizar sua futura aplicação tecnológica se não estiverem recobertas de sílica. No entanto, como foi observado para os sólidos SiFe e SiFeW, se estiverem recobertas com sílica ainda apresentam boa atividade catalítica e totalmente passíveis de recuperação e reutilização.

Além disso, um fator importante na investigação de sólidos com atividade catalítica é a possível contribuição por meio de um processo homogêneo de catálise devido à presença de espécies dissolvidas no meio de reação. Sendo assim, realizou-se uma investigação da contribuição da parte solúvel para o sólido SiFeW e os resultados estão apresentados na Tabela 8.

Para o teste com a fração solúvel, da mesma forma que para uma reação normal, porém na ausência do ácido graxo, deixou-se o metanol e o sólido sob agitação no reator, nas mesmas condições de reação utilizadas na reação de esterificação do ácido palmítico com metanol. Ao final das 6 h, o sólido e o metanol foram separados, sendo na sequência realizada uma reação com este sólido (SiFeW-b) e outra com este metanol. Ao metanol contendo teoricamente a fração solúvel apenas adicionou-se a quantidade de ácido palmítico referente às quantidades convencionais utilizadas nas reações. Os resultados apresentados na Tabela 8 indicam uma contribuição da fração solúvel pois observou-se um valor de conversão de 37,1 %, inferindo que uma certa quantidade de espécies de ferro, foram solúveis em metanol em condições solvotérmicas, e esta quantidade foi suficiente para promover uma conversão de 37,1 %. No entanto, pode-se observar que o sólido mantém a atividade catalítica após a solubilização de uma parcela das espécies de ferro, alcançando 64,8 %. Observa-se praticamente o mesmo valor observado nas reações de reuso dos sólidos investigados neste trabalho num segundo ciclo de reação. Inferindo que independente das contribuições catalíticas por meios homogêneos ou heterogêneos, o sólido apresenta a capacidade de reutilização

em novos ciclos de reação sem comprometer de maneira significativa as conversões em ésteres metílicos.

Tabela 8: Resultados da investigação da contribuição da fração solúvel do sólido SiFeW.

Reação	Sólido	Conversão (%)
1	SiFeW	70,9
2	SiFeW-b	64,8
3	Metanol + parte solúvel	37,1

Condições de reação: sistema solvotérmico a 120 °C; razão molar ácido:álcool 1:12; 10 % de catalisador (m/m) com relação a massa de ácido em 6 h.

Alguns trabalhos apresentam bons resultados na investigação de sólidos magnéticos com atividade catalítica em muitas reações de oxidação, esterificação, desidratação, hidrólise entre outras, ressaltando a grande vantagem que esta classe de catalisadores apresenta que é a fácil recuperação ao final de cada reação e a capacidade de reutilização [64,159,160].

Li e colaboradores investigaram a utilização de heteropoliácidos imobilizados em partículas magnéticas do tipo *core-shell* de sílica e óxido de ferro na reação de esterificação do ácido palmítico. Os autores demonstraram que a presença dos compostos de tungstênio levou a melhores conversões do que o sólido de óxido de ferro revestido com sílica pura [161].

Yu e colaboradores apresentaram bons resultados de conversão na utilização de sólidos magnéticos ácidos baseados em óxido de ferro em matriz carbonácea nas reações de esterificação, desidratação e hidrólise de resíduos orgânicos [162]. Entretanto estes trabalhos não evidenciaram a contribuição das espécies de ferro nos resultados de atividade catalítica, sendo assim acredita-se que o presente trabalho pode trazer contribuições significativas a este respeito.

Os sólidos magnéticos avaliados como catalisadores nesta etapa do trabalho ainda apresentaram uma vantagem adicional, que foi a fácil separação após cada reação, devido as suas propriedades magnéticas. Observou-se para estes sólidos (Fe_3O_4 , SiFe e SiFeW) que a barra magnética adicionada ao meio de reação para promover a agitação magnética separou o sólido dos produtos

de reação visto que observou-se o sólido catalítico vai aglomerando sobre sua superfície.

Até o momento, todos estes resultados evidenciam o potencial catalítico dos sólidos preparados a partir da imobilização de espécies de tungstênio em matrizes inorgânicas como a sílica para esta classe de reação, levando a crer que uma otimização dos parâmetros de síntese ou ainda uma otimização dos parâmetros da reação de esterificação podem melhorar significativamente os resultados catalíticos de conversão aos ésteres metílicos.

1.9. CONCLUSÕES PARCIAIS

Sólidos de sílica amorfa e mesoporosa foram preparados para a utilização como suporte inorgânico para a imobilização das espécies de tungstênio cataliticamente ativas.

Para a preparação do sólido de sílica amorfa utilizou-se o processo sol-gel hidrolítico com a imobilização da espécie catalítica de tungstênio por meio do método *in situ* durante as etapas de preparação da sílica na hidrólise e condensação.

Para os sólidos mesoporos do tipo HMS e SBA-15 a imobilização das espécies catalíticas de tungstênio ocorreu pelo método da impregnação de uma solução aquosa contendo as espécies catalíticas na sílica mesoporosa previamente preparada.

A caracterização dos sólidos por meio das medidas de adsorção de N₂, bem como por difratometria de raios X em baixo ângulo e também por microscopia eletrônica, mostrou a formação de matrizes mesoporosas com poros ordenados e homogêneos. Além disso, os sólidos apresentaram altos valores de área superficial, porém observou-se uma redução com a imobilização das espécies de tungstênio, sendo mais acentuado para o sólido amorfo SAW, onde a imobilização se deu pelo método *in situ*.

De acordo com os resultados de difratometria de raios X e espectroscopia eletrônica na região UV-Vis, observou-se a presença de espécies cristalinas de WO₃ dispersas na superfície dos sólidos HMS-W e SBA-15W.

Os sólidos foram investigados quanto às propriedades ácidas pelo ensaio da adsorção da *n*-butilamina. De acordo com os espectros de infravermelho pode-se observar bandas relacionadas à presença de sítios ácidos de Lewis e de Brönsted.

A atividade catalítica de todos os sólidos de sílica preparados (SA, SAW, SBA-15, SBA-15W, HMS e HMS-W) foi investigada na reação de esterificação do ácido palmítico com metanol em condições solvotérmicas e observou-se que todos os sólidos foram ativos nesta reação. Observou-se uma atividade catalítica mais pronunciada para os sólidos de sílica mesoporosos HMS e SBA-15, porém a imobilização das espécies de tungstênio incrementou os

resultados de conversão em ésteres metílicos, alcançando valores de conversão na faixa de 65 % ao final de 6 h de reação.

Para estes sólidos a atividade catalítica pode ser relacionada à presença de sítios ácidos de Brönsted, porém, observou-se também que a presença de sítios ácidos de Lewis exerce um papel fundamental na estabilização e ativação dos sítios ativos de Brönsted.

Em uma segunda parte deste capítulo foi descrito a preparação de sólidos do tipo *core-shell* com sílica revestindo um núcleo magnético de magnetita.

A magnetita foi preparada pelo método da coprecipitação, e observou-se a formação de partículas consideravelmente pequenas, com diâmetro médio de 8,6 nm, determinado por difratometria de raios X. Além disso, os picos de difração característicos sugerem a formação da fase magnetita, não descartando a possibilidade da formação da fase maghemita, embora as propriedades magnéticas para ambas as fases sejam semelhantes para partículas deste tamanho.

Os resultados de microscopia eletrônica dos sólidos SiFe e SiFeW indicaram a formação de partículas esféricas do tipo *core-shell*, com tamanhos variados, porém inferiores a 50 nm.

A atividade catalítica dos sólidos (Fe_3O_4 , SiFe e SiFeW) foi investigada na reação de esterificação e observou-se que todos os sólidos apresentaram bom desempenho catalítico, da ordem de 65 % em 6 h de reação sob condições solvotérmicas.

Os sólidos apresentaram a capacidade de reuso em pelo menos três ciclos de reação catalítica sem sofrer redução significativa nos valores de conversão.

Para estes sólidos a atividade catalítica foi atribuída a presença de sítios ácidos de Lewis justificados pela presença de espécies de (Fe^{3+}) que apresentam orbitais (3d) apropriados a acomodar o par de elétron do oxigênio da carbonila e dar sequência ao mecanismo da reação, levando a formação dos ésteres metílicos.

Todos os resultados observados neste trabalho evidenciam o potencial desta classe de sólidos para o desenvolvimento de catalisadores por processos heterogêneos de uma maneira mais abrangente.

Espera-se que os resultados alcançados até o momento possam contribuir para o entendimento dos processos catalíticos utilizando compostos a base de tungstênio.

Outro fator de grande importância evidenciado nos resultados obtidos neste trabalho está relacionado com o caráter ambientalmente correto que este trabalho alcançou, abrangendo vários dos princípios da química verde, dentre eles:

1. A síntese dos sólidos de sílica pelo processo sol-gel utilizou água ou álcool como solventes, ou seja, não houve a geração de resíduos halogenados consideravelmente danosos ao meio ambiente e a saúde.
2. As reações de esterificação de ácidos graxos com álcool se caracterizam por apresentar uma eficiência atômica próxima a 100 %. Além disso, obtem-se apenas água como subproduto da reação e não se utiliza solvente, apenas um dos reagentes em excesso, que faz o papel de solvente e de reagente, sendo que ao final da reação este excesso pode ser recuperado e reutilizado.
3. A utilização de catalisadores por processos heterogêneos para esta classe de reação é interessante, pois em tese, grande parte de subprodutos que a reação possa produzir, dependendo do sólido, pode ser também adsorvido na superfície do catalisador, e posteriormente eliminada por simples processo de calcinação.
4. Além disso, os catalisadores sólidos empregados em processos heterogêneos apresentam a vantagem extra de serem possíveis de recuperação ao final de cada ciclo de reação e a capacidade de reutilização em novos ciclos.
5. Os ésteres metílicos foram quantificados por simples titulação de uma alíquota da reação, sem necessidade de tratamento ou purificação. Além disso, a titulação utiliza pequenas alíquotas de etanol como solvente, e uma solução aquosa de NaOH como titulante.
6. A utilização de sólidos magnéticos oferece como vantagem adicional a fácil recuperação ao final de cada ciclo de reação, reduzindo etapas de centrifugação ou filtração.

Todas estas vantagens demonstram que além das contribuições científicas o trabalho pode ter contribuído para o estabelecimento de novas e possíveis rotas catalíticas para processos mais ambientalmente corretos.

CAPÍTULO 2

IMOBILIZAÇÃO DE COMPOSTOS DE TUNGSTÊNIO EM MATRIZ DE ZIRCÔNIA

2.1. MÉTODOS

2.1.1. Imobilização de composto de tungstênio em matriz de zircônia por impregnação aquosa

Uma série de sólidos do tipo WO_x/ZrO_2 foram preparados por meio de impregnação aquosa de uma solução de paratungstato de amônio $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6$ em $\text{Zr}(\text{OH})_4$. A quantidade em massa de tungstênio adicionada (tungstênio presente em uma massa de paratungstato de amônio) por massa de $\text{Zr}(\text{OH})_4$ variou de 6, 15, 30 e 60 %.

A um balão de fundo redondo adicionou-se 3,0 g de $\text{Zr}(\text{OH})_4$ e 40 mL de uma solução aquosa de paratungstato de amônio. A suspensão foi mantida sob agitação por 15 h e envelhecida por 24 h (a temperatura ambiente), sendo posteriormente seca a 80 °C em estufa até remoção de todo solvente. Os sólidos foram em seguida submetidos a tratamento térmico em quatro diferentes temperaturas: 500, 600, 700 e 800 °C por 4 h, conforme esquema da Figura 70. Os sólidos foram nomeados xZrW, onde x corresponde a quantidade de tungstênio imobilizada na superfície do suporte. O composto similar disponível comercialmente de hidróxido de zircônia dopado com óxido de tungstênio foi utilizado como comparação sendo nomeado ZrW-melchem.

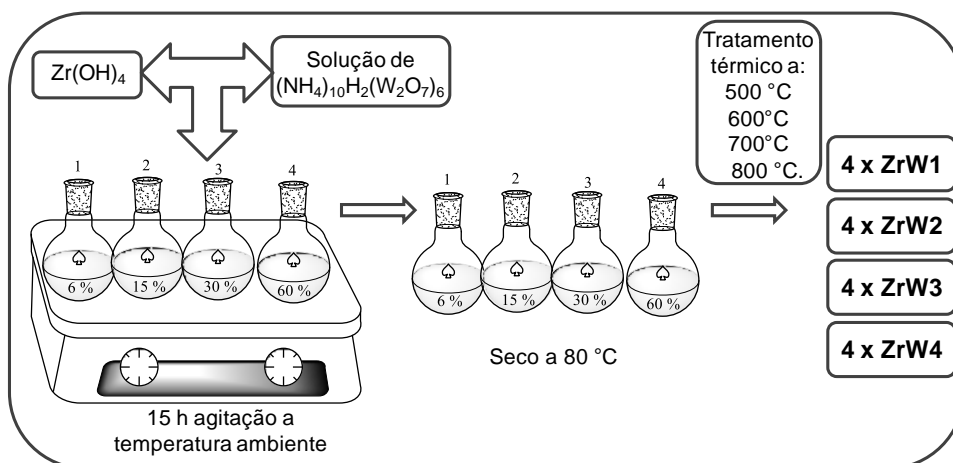


Figura 70: Esquema representativo das etapas de síntese da série dos sólidos WO_x/ZrO_2 .

Os sólidos preparados foram caracterizados por difratometria de raios X, porosimetria, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, espectroscopia fotoeletrônica de raios X, espectroscopia de raios X por energia dispersiva, espectroscopia eletrônica na região UV-Vis, dessorção termo programada de NH₃. As análises foram realizadas na UFPR, no Instituto de Catálise de Cardiff na Universidade de Cardiff e no European Bioenergy Research Institute (EBRI) na Aston University (UK).

2.1.2. Determinação da acidez dos sólidos pelo ensaio de adsorção de piridina e posterior análise por infravermelho em célula de refletância difusa (DRIFT) [163]

As análises de DRIFT foram realizadas em um equipamento ThermoNicolet 6700 com detector sob temperatura de nitrogênio líquido. Um exemplo de procedimento padrão adotado está descrito a seguir.

Em uma mistura sólida de brometo de potássio contendo 5 % dos sólidos WO_x/ZrO₂ foram adicionadas algumas gotas de piridina. A mistura permaneceu em dessecador sob vácuo por 5 h. Em seguida os sólidos foram secos em forno a vácuo a 120 °C por 8 h e analisados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho. Por meio das bandas relacionadas às moléculas de piridina adsorvidas nos sólidos pode-se observar a presença de sítios ácidos de Lewis e sítios ácidos de Brönsted.

2.1.3. Atividade catalítica na reação de esterificação do ácido palmítico com metanol

As reações de esterificação do ácido palmítico foram realizadas a pressão atmosférica numa estação de reação Carrossel de 12 posições utilizando tubos de reação de 25 mm de diâmetro. As reações foram realizadas utilizando 10 mmol de ácido palmítico em 12,5 mL de metanol (1:30 ácido:metanol) com 50 mg de sólido catalítico e 0,59 mL de dihexiléter como padrão interno a uma temperatura de 60 °C. O perfil da reação foi obtido por meio da amostragem periódica e posterior análise dos produtos em

cromatografia a gás, sendo retiradas alíquotas em 15, 30, 60, 120, 240, 360 e finalmente em 1440 min.

2.1.3.1 Caracterização dos ésteres metílicos

A porcentagem de conversão das reações de esterificação do ácido palmítico por metanol catalisada pelos compostos preparados foi acompanhado por cromatografia a gás. As reações foram analisadas por 6 h e finalizadas em 24 h. Foram retiradas alíquotas nos tempos de 15, 30, 60, 120, 240, 360 e finalmente em 1440 min. Para obter os resultados de porcentagem de conversão uma curva de calibração para o palmitato de metila (99 % Aldrich) foi previamente realizada variando-se as quantidades de matéria de palmitato de metila de 2 mmol até 10 mmol, na presença de dihexiléter como padrão interno.

2.1.4. Métodos de caracterização

2.1.4.1. Difratometria de raios X

Para as medidas de difração de raios X, a amostra de cada sólido foi acomodada em um porta amostra adequado. As medidas foram realizadas no modo reflexão dentro da faixa 3 - 50 ° (2 θ), utilizando um difratômetro de raios X PANalytical X'pertPro operando com detector X'celerator (Cu K α = 1,54 Å) Equipamento disponível no European Bioenergy Research Institute (EBRI) na Aston University – UK.

2.1.4.2. Espectroscopia fotoeletrônica de raios X

As medidas por espectroscopia fotoeletrônica de raios X foram realizadas em um equipamento Kratos Axis HSi com um neutralizador de carga e uma lente magnética, radiação monocromática empregada de Al K α (1586,7 eV). Os espectros foram tratados no software CasaXPS versão 2.3.14, subtraindo os ruídos da linha base utilizando Shirley® background. As energias de ligação foram calibradas utilizando o orbital 1s do carbono a 284,5 eV.

Equipamento disponível no European Bioenergy Research Institute (EBRI) na Aston University – UK.

2.1.4.3. Análise das propriedades texturais

A área superficial específica e o tamanho médio dos poros dos catalisadores foram determinados aplicando os métodos BET [114] e BJH [115], respectivamente, às correspondentes isotermas de adsorção de N₂ a 77 K, as quais foram obtidas em um porosímetro Quantachrome Nova 1200, onde aproximadamente 0,1 g das amostras foram previamente degaseificadas a 120 °C por 2 h. O equipamento para tal medida está disponível no European Bioenergy Research Institute (EBRI) na Aston University – UK.

2.1.4.4. Espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier

As análises de DRIFTS foram realizadas em um equipamento Nicolet Nexus 479 FTIR com detector sob temperatura de nitrogênio líquido.

2.1.4.5. Microscopia eletrônica de varredura (SEM/EDX)

As análises de microscopia eletrônica de varredura e espectrometria de energia dispersiva de raios X (MEV/EDX) foram conduzidas no equipamento Carl Zeiss Evo-40. As amostras foram dispersas em uma fita de carbono. O equipamento utilizado para as medidas está disponível no Instituto de Catálise de Cardiff na Universidade de Cardiff.

2.1.4.6. Dessorção a temperatura programada (NH₃-TPD)

Os sítios ácidos foram quantificados utilizando dessorção à temperatura programada em um equipamento Quantachrome CHEMBET-300 utilizando NH₃ puro grau 99,98 %. Aproximadamente 50 mg das amostras foram degaseificadas a 150 °C por pelo menos 2 h sob fluxo de He. Na sequência a temperatura foi reduzida para 100 °C para prevenir a fisissorção de NH₃. Injetou-se 1 mL de NH₃ a cada 30 min, até ser observado um platô (saturação)

da adsorção, que foi acompanhado por um detector de massas acoplado ao equipamento. Em seguida iniciou-se a dessorção de 100 até 750 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/mim. O equipamento utilizado está disponível no European Bioenergy Research Institute (EBRI) na Aston University – UK.

2.1.4.7. Espectroscopia eletrônica na região UV-Vis

Os espectros qualitativos de UV-Vis de amostras sólidas foram obtidos em um espectrofotômetro Varian Cary 100 Bio. Os materiais no estado sólido foram adicionados em porta amostras de Teflon® com 4 cm de diâmetro externo e 1 cm de diâmetro interno.

2.1.4.8. Cromatografia em fase gasosa

A quantificação dos produtos de reação foi realizada por cromatografia gasosa no equipamento Varian 450-GC equipado com um injetor on-column e detector de ionização de chama. Empregou-se uma coluna capilar Phenomenex ZB-1HT Inferno (15 m x 0,53 milímetros x 0,15 mm). Diclorometano foi usado para diluir as amostras. Os resultados catalíticos foram obtidos por meio de uma média de no mínimo dois ensaios separados, sendo que cada ponto de análise foi resultado de triplicatas. A conversão dos produtos foi analisada por meio do fator de resposta obtido pela curva de calibração do metil palmitato (99 % Sigma Aldrich).

2.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.2.1. Imobilização de composto de tungstênio em matriz de zircônia pelo processo de impregnação aquosa

O processo de impregnação aquosa consiste na deposição de espécies catalíticas sobre a superfície de um suporte, a partir de uma solução que contenha o precursor da espécie ativa, por meio das etapas abaixo detalhadas:

(a) Contato do suporte com uma solução contendo o precursor. Nesta etapa inicial, espera-se que a interação seja por meio de ligações de H, devido à presença de grupos (OH) na superfície do suporte com as espécies (O-W-O) do paratungstato de amônio.

(b) Secagem para a remoção do solvente e dispersão homogênea do precursor. Nesta etapa, com a redução lenta do solvente, as espécies de tungstênio vão se depositando na superfície do suporte.

(c) Ativação do sólido catalítico por calcinação. Nesta etapa, interações químicas de caráter covalente podem efetivamente ocorrer. Com o aumento da temperatura os óxidos de zircônio vão se formando, e as espécies de tungstênio podem se acomodar na estrutura do óxido de zircônio devido à presença de defeitos de oxigênio, típicos para estes compostos [28,74,80-84].

Dentre as matrizes inorgânicas investigadas para a preparação de sólidos catalíticos ácidos, a zircônia tem se mostrado bastante satisfatória, pois tem levado a formação de sólidos com dispersões homogêneas das espécies cataliticamente ativas, fator de grande importância para a obtenção de bons resultados catalíticos [75,87-90]. Neste caso a formação de sítios ácidos é devida à presença das espécies de tungstênio na superfície da zircônia, e a acidez depende de vários fatores como o método de preparação, a concentração das espécies catalíticas utilizadas e a temperatura de calcinação. Sendo assim avaliou-se uma série de sólidos em diferentes concentrações de W e em diferentes temperaturas de calcinação.

2.2.2. Análise textural

A variação das propriedades físicas dos sólidos WO_x/ZrO_2 preparados pela impregnação do paratungstato de amônio sobre o suporte de $\text{Zr}(\text{OH})_4$, como uma função da concentração de tungstênio e da temperatura de calcinação, estão apresentadas na Tabela 9.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 9, pode-se observar que para uma temperatura de calcinação constante, as mudanças mais pronunciadas ocorrem para os sólidos com concentrações de tungstênio maiores do que 15 %. Para os sólidos calcinados nas temperaturas de 500 e 700 °C observa-se um aumento do valor da área superficial específica com a adição de 15 % de tungstênio na superfície. Em concentrações maiores observa-se uma redução no valor da área superficial específica. Este fato pode ser atribuído ao efeito de estabilização da estrutura do ZrO_2 , pela presença das espécies de tungstênio [78]. Para os sólidos calcinados na temperatura de 600 °C observou-se um aumento na área superficial específica até a adição de 19 % de tungstênio e para os sólidos calcinados na temperatura de 800 °C a área superficial específica sofreu uma redução com o aumento da concentração de tungstênio. Este comportamento não linear sugere que as alterações texturais dos sólidos são dependentes de como e quais espécies de tungstênio estão dispersas na superfície do ZrO_2 e não somente uma simples dependência da temperatura e concentração de tungstênio.

Por outro lado o aumento da temperatura de calcinação em concentração de tungstênio constante leva a uma redução do valor de área superficial específica. Este fato pode estar relacionado com o efeito da sinterização do ZrO_2 que pode levar a um colapso da estrutura ou ainda devido a presença de espécies cristalinas de WO_3 nos poros do suporte [78,164].

Com relação ao volume e diâmetro de poros, observa-se uma forte dependência da temperatura de calcinação. Para os sólidos calcinados nas temperaturas de 500 e 600 °C pode-se observar que os diâmetros de poro são consideravelmente similares para todos dos sólidos e o volume de poros sofre uma redução com o aumento da concentração de tungstênio. No entanto, para os sólidos calcinados nas temperaturas de 700 e 800 °C observa-se um decréscimo significativo somente em concentrações de tungstênio maiores do

que 20 % enquanto que os diâmetros de poros são significativamente maiores em concentrações maiores de tungstênio.

Estes resultados indicam uma perda da porosidade do suporte de zircônia devido à presença das espécies de tungstênio nos poros, resultando no aumento do diâmetro e redução no volume dos poros. Estes resultados são mais evidentes quando se observa as curvas de distribuição de poros para os sólidos preparados, como pode ser observado na Figura 71.

Tabela 9: Evolução da concentração de tungstênio e da temperatura de calcinação nas propriedades texturais dos sólidos WO_x/ZrO_2 .

Sólido	Temperatura de calcinação (°C)	W (%) Superficial ^a	S _{BET} (m ² /g)	D _p (nm)	V _p (cm ³ /g)
12WZr	500	12,6	151	3,45	0,20
15WZr		15,3	214	3,34	0,13
19WZr		19,7	203	3,35	0,10
22WZr		22,5	160	3,35	0,09
12WZr	600	12,6	136	4,31	0,34
15WZr		15,3	131	3,42	0,25
19WZr		19,7	159	3,45	0,16
22WZr		22,5	111	3,43	0,11
12WZr	700	12,6	87	4,45	0,17
15WZr		15,3	125	3,91	0,26
19WZr		19,7	63	5,11	0,28
22WZr		22,5	48	9,91	0,13
12WZr	800	12,6	58	6,79	0,17
15WZr		15,3	56	6,72	0,16
19WZr		19,7	48	6,76	0,16
22WZr		22,5	32	10,03	0,12

S = Área superficial específica; D_p = diâmetro de poro; V_p = volume de poro; ^a determinado por XPS.

De acordo com as curvas e distribuição de poros (Figura 71) observa-se uma estreita distribuição para os sólidos calcinados nas temperaturas de 500 e 600 °C. Para os sólidos calcinados nas temperaturas de 700 e 800 °C a distribuição de poros torna-se menos definida, indicando uma redução da

porosidade. Este fato pode estar relacionado com a presença das espécies cristalinas de WO_3 nos poros do suporte de ZrO_2 [78,165].

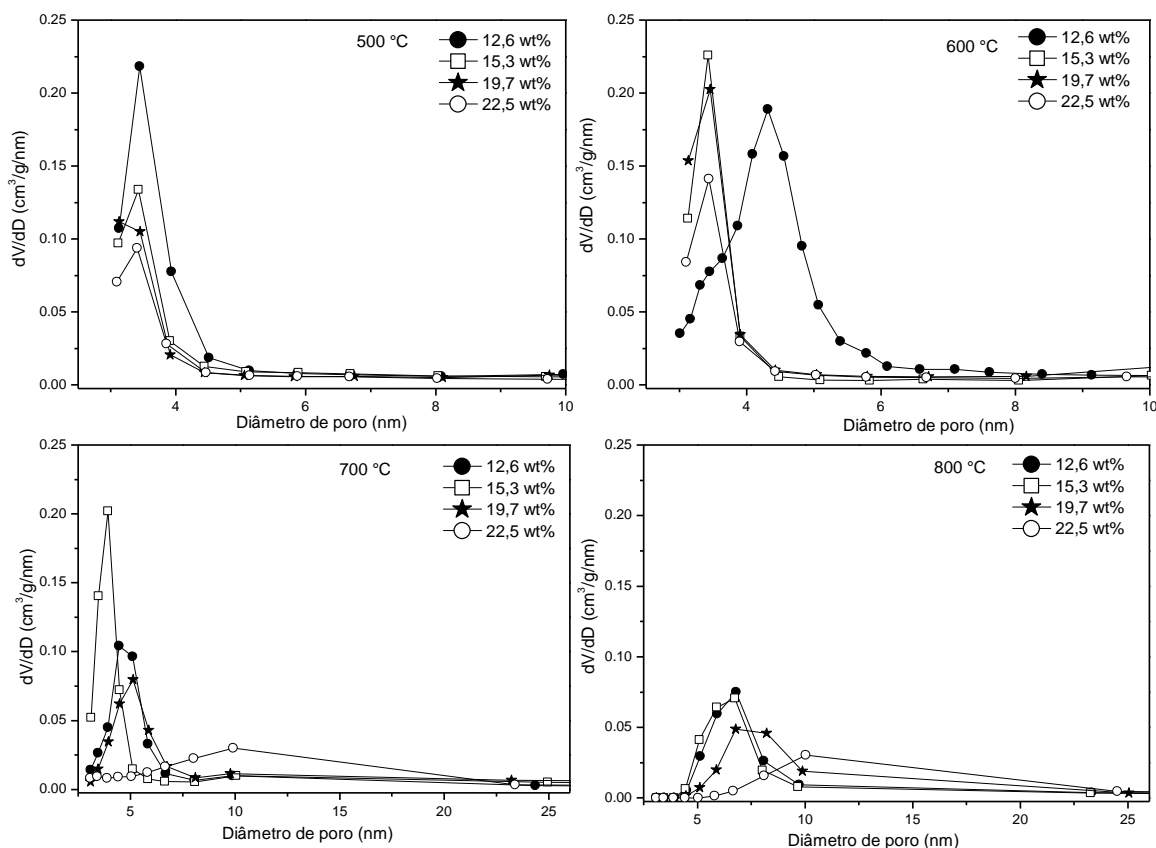


Figure 71: Curvas de distribuição de tamanho de poro para os sólidos WO_x/ZrO_2 em função da temperatura de calcinação e concentração de tungstênio.

A quantidade de átomos de tungstênio dispersas em uma área de 1 nm^2 do suporte, expressa como a densidade superficial de tungstênio (W/nm^2) pode ser obtida de acordo com a equação representada abaixo [154,166].

$$\text{Densidade Superficial} = \frac{\left[\frac{\text{loading W (XPS \%)}}{100 \times 6,023 \times 10^{23}} \right]}{\left[183,85(\text{massa molar W}) \times \text{área superficial}(\text{m}^2/\text{g}) \times 10^{18} \right]}$$

A evolução da densidade superficial de tungstênio como uma função da temperatura de calcinação e da concentração de tungstênio está apresentada na Figura 72.

Pode-se observar que os valores de densidade superficial de tungstênio não segue um aumento linear com o aumento da concentração de tungstênio para todas as temperaturas de calcinação investigadas. Este fato sugere que a deposição das espécies de tungstênio na superfície do suporte não é linear. Este resultado está associado à redução da área superficial do suporte juntamente com a presença de espécies cristalinas de WO_3 , principalmente para concentrações de tungstênio maiores do que 15 %, consistente com resultados observados em trabalhos descritos na literatura [29,78,79].

Além disso, a deposição das espécies de maneira não linear sugere que houve a saturação da monocamada do suporte de zircônia. Desta forma, a deposição das espécies até o limite da saturação da monocamada seria regular, porém após este limite poderia ocorrer a deposição de multicamadas de espécies de tungstênio ou ainda a deposição de espécies cristalinas de WO_3 , conforme o que está representado no Esquema apresentado na Figura 73.

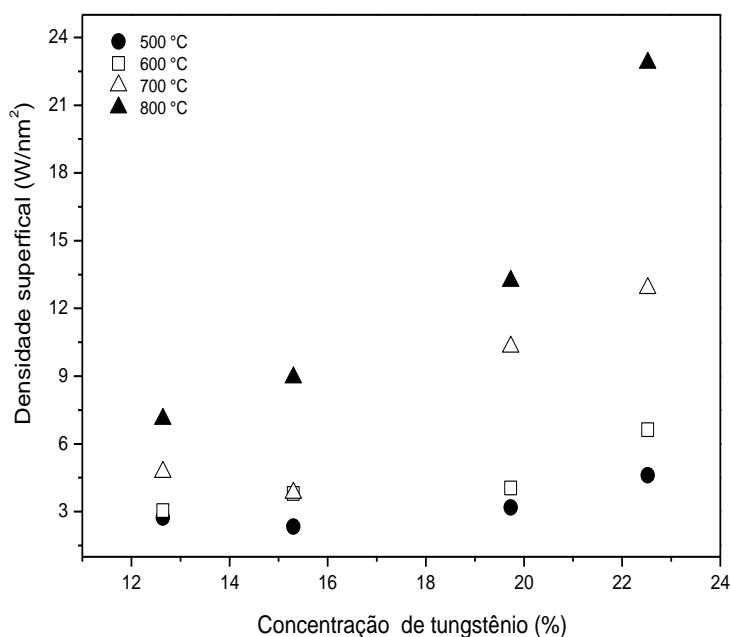


Figura 72: Evolução da densidade superficial de tungstênio como uma função da temperatura de calcinação e concentração de tungstênio para os sólidos WO_x/ZrO_2 .

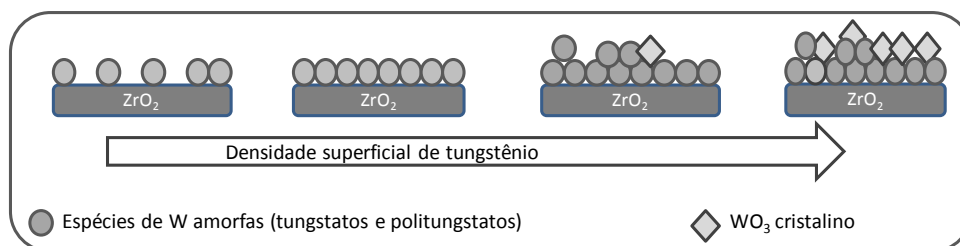


Figura 73: Representação esquemática na deposição das espécies de tungstênio na superfície do suporte de ZrO_2 .

A estimativa da saturação da monocamada da zircônia pelas espécies de tungstênio pode ser visualizada utilizando os dados obtidos a partir da análise por XPS.

2.2.3. Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)

Por meio da técnica de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) foi possível quantificar diretamente a concentração de tungstênio na superfície, confirmar o estado de oxidação e o modo de deposição das espécies de tungstênio na superfície do suporte de ZrO_2 .

Um modo bastante utilizado para estimar a saturação da monocamada da zircônia pelas espécies de tungstênio se dá por meio da variação da relação de intensidade dos sinais referentes aos orbitais (4f) do tungstênio e (3d) do zircônio com a variação da densidade superficial de tungstênio como pode ser observado na Figura 74 [78,167,168].

Pode-se observar que a relação $I(\text{W}4\text{f}/\text{Zr}3\text{d})$ aumenta linearmente com a densidade superficial até valores próximos a 9 W/nm^2 (sólido catalítico com concentração de tungstênio de 15,3 %). Além disso, ocorre um desvio da linearidade em valores acima de 9 W/nm^2 . Este fato sugere que para os sólidos calcinados a 800°C a deposição das espécies de tungstênio em quantidade de 15,3 % se encontra próximo da saturação da monocamada. Este valor encontrado, muito próxima a $8,9 \text{ W/nm}^2$, não difere muito do valor teórico da capacidade de saturação da superfície de ZrO_2 que foi encontrado em estudos anteriores ser de 7 W/nm^2 [85].

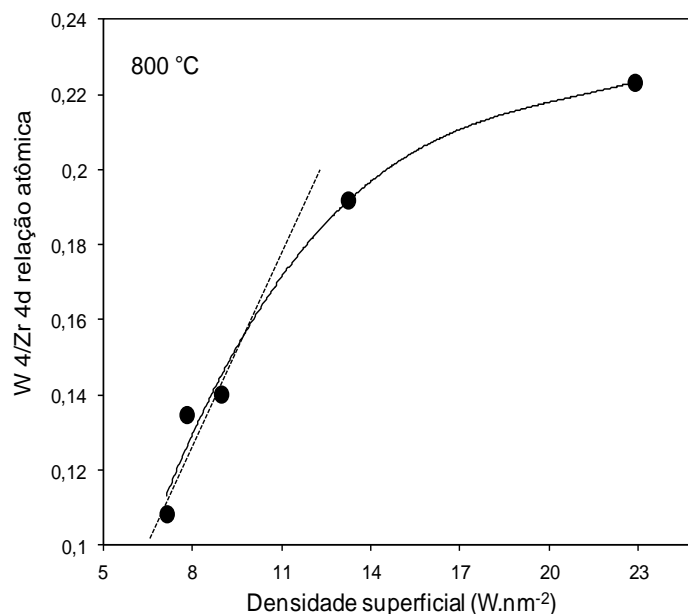


Figura 74: Resultado das análises de XPS como uma função da relação de $I(W\ 4f)/I(Zr\ 3d)$ em função da densidade superficial de tungstênio (W/nm^2) para os sólidos WO_x/ZrO_2 calcinados a 800 °C.

A determinação do ambiente químico das espécies de tungstênio presentes na superfície do suporte é consideravelmente importante para o entendimento das interações entre as espécies catalíticas ativas com o suporte. Neste sentido, a evolução das espécies superficiais foi acompanhada pela espectroscopia fotoeletrônica de raios X e os espectros estão apresentados na Figura 75.

De acordo com os espectros de XPS pode-se observar que todos os sólidos apresentaram um valor de energia de ligação centrado em 35,5 eV e $37,6 \pm 0,2$. Este sinal refere-se aos orbitais 4f do tungstênio correspondente às espécies de tungstênio no estado de oxidação (W^{6+}) [167,169].

Alguns autores relatam a presença de tungstênio em estados de oxidação reduzidos como o (W^{5+}) ou ainda o (W^{4+}). Estas espécies podem ser observadas por XPS. Em geral quando o sinal duplo referente às espécies de tungstênio se apresenta distorcido, isto pode ser interpretado como um indicativo da presença de tungstênio reduzido [29,169]. No entanto, para os sólidos investigados neste trabalho, a deconvolução dos sinais mostrou apenas

a presença do sinal duplo centrado em valores de energia de ligação (eV) referentes ao tungstênio hexavalente (W^{6+}).

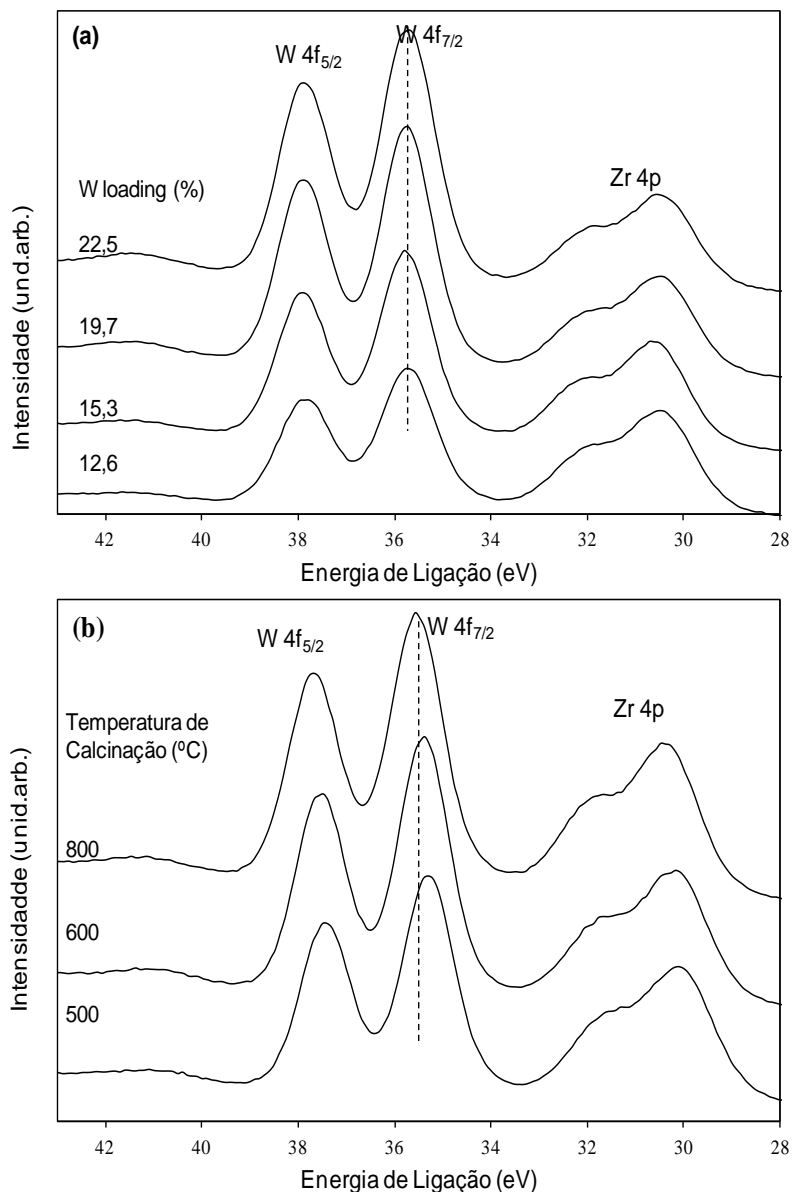


Figura 75: Espectros de XPS para os sólidos WO_x/ZrO_2 em diferentes concentrações de tungstênio(a) e calcinados em diferentes temperaturas (b).

Todos os sólidos apresentaram uma separação entre os dois sinais referentes aos componentes $W(4f_{5/2} - 4f_{7/2}) = 2,0 \text{ eV} \pm 0,2$. No entanto com o aumento da temperatura de calcinação (Figura 75 (b)) os picos são levemente deslocados, sugerindo que o ambiente químico onde se encontram as espécies de tungstênio possam estar sofrendo uma influência das espécies de zircônio

ou ainda devido a formação de clusters W-O-Zr. A formação de clusters Zr-WO_x na superfície do suporte tem sido relatada na literatura [170,171].

Zhou e colaboradores evidenciaram a presença de clusters Zr-WO_x por meio das técnicas de espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução. Os autores ainda observaram que a presença deste tipo de estrutura exerceu influência nos resultados da atividade catalítica na reação de desidratação do metanol [170,171].

Além disso, observa-se também nos resultados de XPS das amostras analisadas os sinais referentes aos orbitais Zr 4p_{1/2} do zircônio na região de 31 eV como também sinais centrados em 182,5 eV referentes aos orbitais 3d_{5/2} do zircônio. Ambos os sinais são característicos de zircônio tetravalente (Zr⁴⁺) em compostos como o ZrO₂.

2.2.4. Difratometria de raios X

A técnica de difratometria de raios X é uma ferramenta essencial para a investigação de sólidos do tipo WO_x/ZrO₂. Por meio desta técnica pode-se inferir a presença das fases cristalinas tetragonal (t-ZrO₂) e monoclinica (m-ZrO₂) da zircônia, bem como observar a presença das espécies cristalinas de WO₃. Além disso, é possível observar o efeito de estabilização da fase tetragonal (t-ZrO₂) devido à presença das espécies de tungstênio na estrutura.

Quando o precursor Zr(OH)₄ utilizado para a preparação dos sólidos WO_x/ZrO₂ é submetido a tratamento térmico a altas temperaturas espera-se a formação do ZrO₂ puro, como pode ser observado no difratograma de raios X da Figura 76. Pode-se observar apenas dos picos de difração típicos da fase monoclinica do ZrO₂, que é estável termicamente.

Na Figura 76 observam-se os principais picos de difração em 28,1° e 31,4° (em valores de 2θ) que são referentes aos planos de difração (11 $\bar{1}$) e (111) respectivamente [78,172]. Pode-se observar também que o tratamento térmico em elevadas temperaturas é suficiente para promover a transição de fase para a tetragonal (Figura 76). Para o ZrO₂ puro era esperado também transições a uma temperatura próxima a 1150 °C [74].

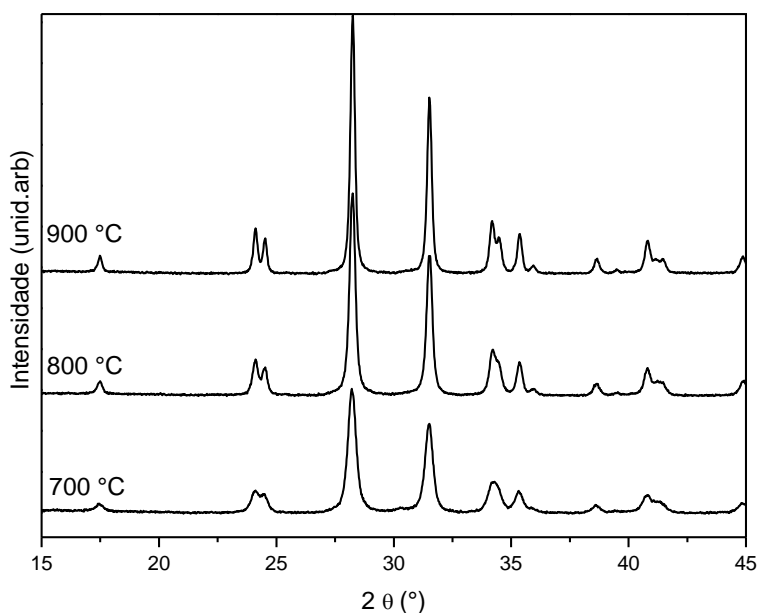


Figura 76: Difratomogramas de raios X para o precursor Zr(OH)_4 submetido a tratamento térmico a diferentes temperaturas.

A Figura 77 mostra os difratogramas dos sólidos WO_x/ZrO_2 preparados neste trabalho. Pode-se observar os principais picos de difração característicos da fase tetragonal (t-ZrO_2). Em alguns sólidos observa-se também a fase monoclinica (m-ZrO_2) além dos picos de difração referentes ao WO_3 . Tais resultados indicam que realmente a presença das espécies de tungstênio promoveu uma estabilização da fase tetragonal do ZrO_2 .

Em todos os difratogramas de raios X dos sólidos analisados (Figura 77 A até D) pode-se observar o efeito da temperatura de calcinação e da concentração de tungstênio com a estabilização da fase tetragonal da zircônia. Os principais picos de difração típicos de t-ZrO_2 podem ser observado em $30,2^\circ$, $35,2^\circ$ e $49,8^\circ$ (em valores de 2θ) que são referentes aos planos de difração (101), (110) e (002) respectivamente [78,173].

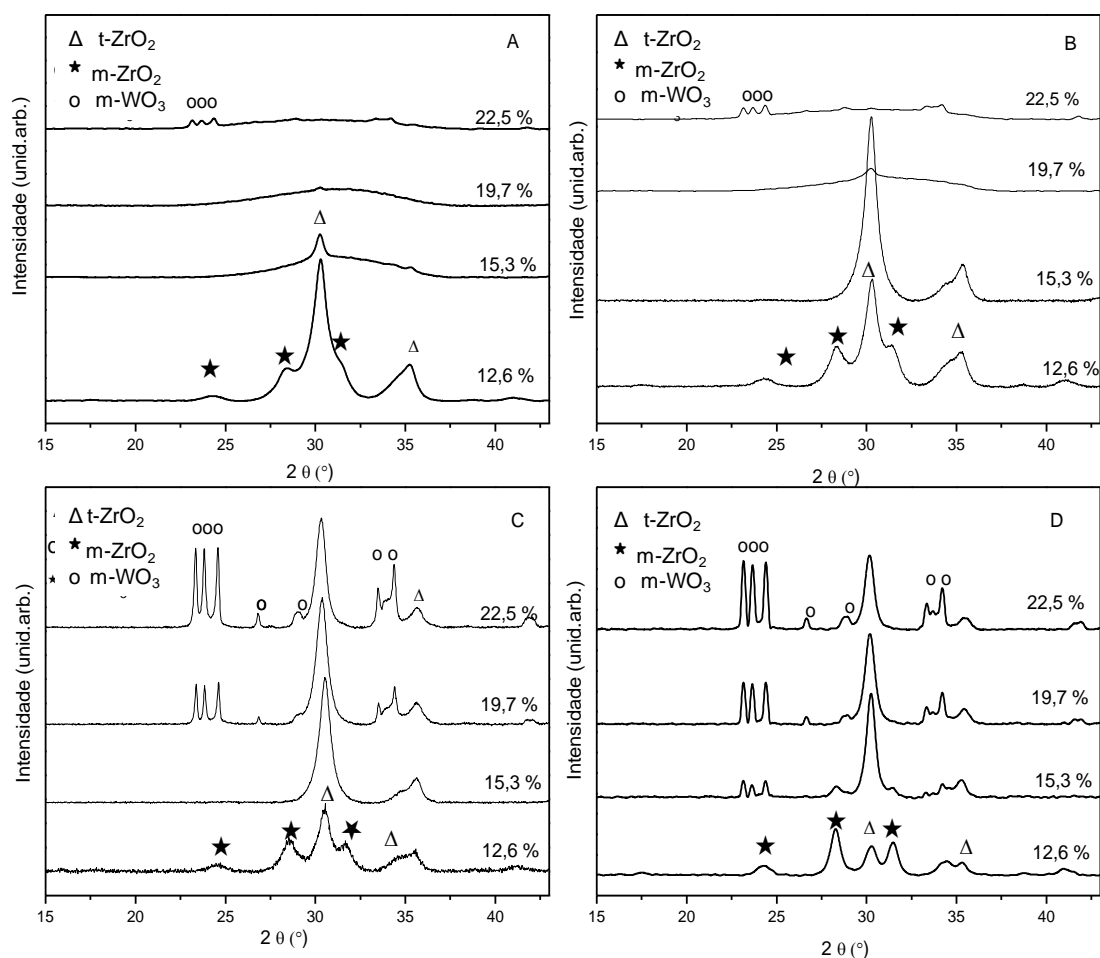


Figura 77: Difratomogramas de raios X dos sólidos WO_x/ZrO_2 calcinados em diferentes temperaturas e com diferentes concentrações de tungstênio: **A** - refere-se aos sólidos calcinados a 500 °C, **B** – a 600 °C, **C** – a 700 °C e **D** - a 800 °C. Δ refere-se a t- ZrO_2 , \star a m- ZrO_2 e o a fase monoclinica do WO_3 .

De maneira geral pode-se observar que o aumento da concentração de tungstênio para uma mesma temperatura de calcinação (Figura 77) leva a um aumento da fase tetragonal devido ao efeito de estabilização dessa fase metaestável pela presença das espécies de tungstênio dispersas na superfície do sólido [78,79,81]. Em altas concentrações de tungstênio observa-se a presença de fase cristalina de WO_3 por meio dos picos de difração característicos em 23,1°, 23,59° e 24,38° em 2θ que tendem a aparecer quando a superfície se encontra próximo da saturação da cobertura da monocamada. A presença destes picos de difração é um indicativo da formação de multicamadas de espécies de WO_x sobre a superfície do ZrO_2 [79]. Em temperaturas moderadas de calcinação (500 e 600 °C) o suporte de

zircônia se encontra majoritariamente em fase tetragonal. Para os sólidos calcinados a 500 °C (Figura 77 A) observa-se que as espécies de tungstênio são constituídas por tungstatos amorfos. A presença de espécies cristalinas pode ser observada para concentrações de tungstênio maiores do que 22 %. Para os sólidos calcinados a 600 °C, o comportamento é basicamente o mesmo, porém se observa a estabilização da fase tetragonal com a adição de 15 % de tungstênio. Em altas concentrações de tungstênio as fases não puderam ser determinadas, pois os sólidos se apresentaram amorfos. Em concentrações de tungstênio menores as espécies são majoritariamente constituídas de tungstatos amorfos.

Para os sólidos calcinados a 700 °C e 800 °C observa-se a estabilização da fase tetragonal com o aumento da concentração de tungstênio, caracterizado de maneira simplificada pelo aumento da intensidade do pico de difração principal em 30,2° referente ao plano de difração (101). Para o sólido calcinado a 700 °C as espécies de tungstênio se encontram como tungstatos amorfos até a adição de 15 % de tungstênio, em adições maiores observa-se a presença de espécies cristalinas de WO₃.

Para os sólidos calcinados a 800 °C as espécies de tungstênio são compostas por tungstatos amorfos até a concentração de tungstênio de 15 %, onde pode-se observar os picos de difração referentes a presença de espécies cristalinas de WO₃. Com o aumento da concentração de tungstênio observa-se o aumento das intensidades dos picos de difração referentes às espécies cristalinas de WO₃ que indica a formação da presença de multicamadas de espécies WO_x.

A Figura 78 apresenta os difratogramas de raios X para os sólidos com concentração de tungstênio constante (12,6 %) em diferentes temperaturas de calcinação. Pode-se observar uma redução da fase tetragonal, evidenciado pela redução do principal pico de difração 30,2° referente ao plano de difração (101) com o aumento da temperatura. Com o aumento da temperatura a fase metaestável (t-ZrO₂) foi sendo transformada para a fase cristalina mais estável que é a monoclinica, seguindo o comportamento esperado para a zircônia pura.

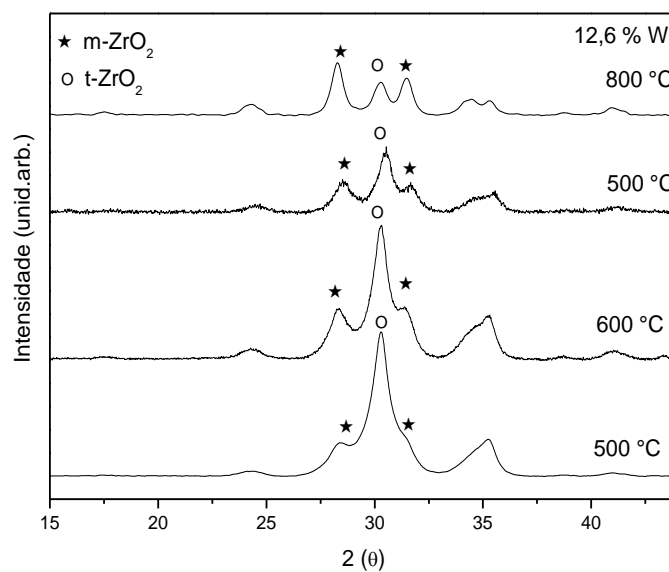


Figura 78: Difrátogramas de raios X dos sólidos WO_x/ZrO_2 com concentração de tungstênio constante (12,6 %) calcinados em diferentes temperaturas. ° refere-se a t- ZrO_2 e * a m- ZrO_2 .

A porcentagem das fases cristalinas tetragonal e monoclínica da zircônia pode ser estimada por meio da comparação das áreas dos principais picos de difração característicos de cada fase. Os resultados desta estimativa estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10: Propriedades estruturais dos sólidos de tungstênio imobilizados em zircônia.

Sólido	Temperatura de calcinação (°C)	t-ZrO ₂ (%)	m-ZrO ₂ (%)	Dm (nm) ^a	
				m-WO ₃	t-ZrO ₂
12WZr	500	65,2	34,8	-	3,51
15WZr		Amorfo	amorfo	-	-
19WZr		Amorfo	amorfo	-	-
22WZr		Amorfo	amorfo	-	-
12WZr	600	61,4	38,6	-	3,86
15WZr		100	0	-	4,31
19WZr		Amorfo	amorfo	-	-
22WZr		Amorfo	amorfo	-	-
12WZr	700	68,4	31,6	-	4,26
15WZr		100	0	-	4,65
19WZr		100	0	24,24	4,99
22WZr		100	0	21,87	5,57
12WZr	800	42,9	57,1	-	4,69
15WZr		88,9	11,1	16,95	6,02
19WZr		99,9	0,1	16,56	5,59
22WZr		100	0	16,40	5,93

Para a fase monoclinica utilizou-se os picos de difração em 28,1° e 31,4° (em valores de 2θ) que são referentes aos planos de difração (11 $\bar{1}$) e (111) respectivamente. Para a fase tetragonal utilizou-se os picos de difração em 30,2°, 35,2° e 49,8° (em valores de 2θ) que são referentes aos planos de difração (101), (110) e (002) respectivamente. O percentual de cada fase foi calculado a partir da área da Gaussiana (h x w) onde h refere-se à altura do pico e w corresponde à largura a meia altura dos picos, conforme as equações descritas abaixo [174]:

$$\% \text{Monoclínica} = \frac{\sum(hxw)_{\text{monoclínica}}}{\sum(hxw)_{\text{tetragonal and monoclínica}}} \times 100$$

$$\% \text{Tetragonal} = \frac{\sum(hxw)_{\text{tetragonal}}}{\sum(hxw)_{\text{tetragonal and monoclínica}}} \times 100$$

A área de Gaussiana ($h \times w$) para os picos de $28,2^\circ$, $30,1^\circ$, $31,4^\circ$ e $35,3^\circ$ foi obtida após o procedimento de ajuste dos picos, a fim de conseguir uma decomposição dos picos sobrepostos. Para este ajuste utilizou-se o software Origin®. Além disso, o diâmetro médio das partículas para ambos ZrO_2 e WO_3 foi estimado por meio da equação de Sherrer [174].

A Figura 79 mostra a relação entre o aumento da concentração de tungstênio e o diâmetro médio das partículas e da fração da fase tetragonal da zircônia.

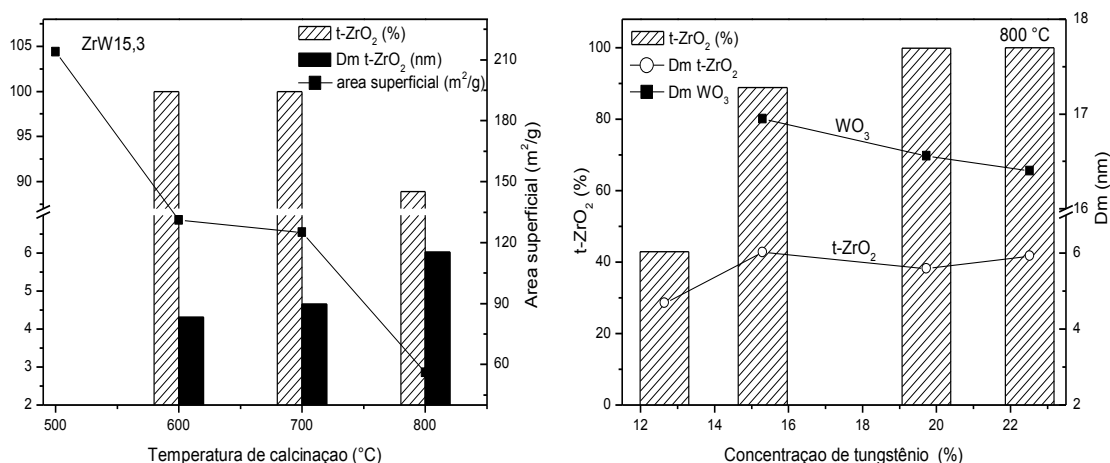


Figura 79: Efeito da temperatura de calcinação no sólido 15ZrW (esquerda) na fração tetragonal da zircônia e na área superficial. Efeito da concentração de tungstênio (direita) sobre o diâmetro das partículas de WO_3 e $t-ZrO_2$ bem como sobre a fração tetragonal da zircônia.

Pode-se observar que quando o sólido 15ZrW (Figura 79 à esquerda) foi submetido a tratamento térmico, as partículas de zircônia na fase tetragonal sofrem um aumento de diâmetro e são transformadas na fase monoclinica mais estável. Este aumento do tamanho das partículas pode ser uma explicação para a redução da área superficial com o aumento da temperatura de calcinação. Para os sólidos submetidos à mesma temperatura de calcinação a 800 °C (Figura 79 à direita) observa-se que o diâmetro médio das partículas de $t-ZrO_2$ bem como a fração de $t-ZrO_2$ aumenta até uma concentração de tungstênio de 15,3 % e em concentrações superiores não há variação significativa. Com relação ao diâmetro médio das partículas de WO_3 observa-se um leve decréscimo com o aumento da concentração de tungstênio.

De acordo com os difratogramas de raios X e dos valores de densidade superficial de tungstênio (Figura 80) para os sólidos WO_x/ZrO_2 submetidos a tratamento térmico a 800 °C, foi possível observar que a natureza e a estrutura das espécies de tungstênio dependem da concentração de tungstênio na superfície do suporte.

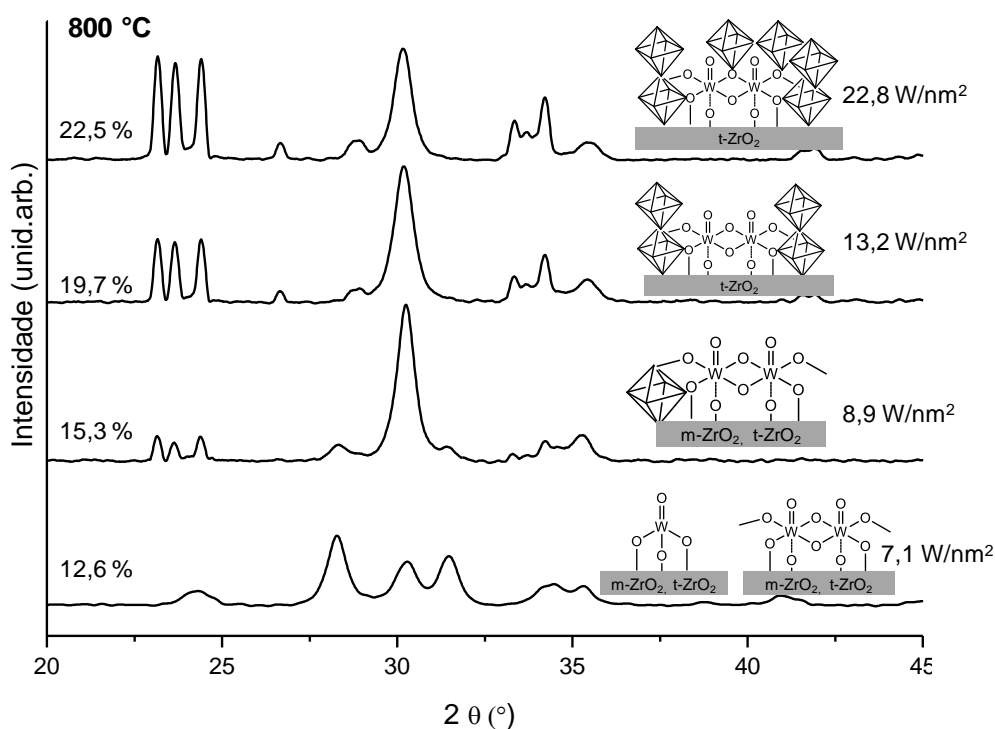


Figura 80: Proposta de formação de espécies de tungstênio na superfície do suporte de zircônia de acordo com os perfis cristalográficos e densidade superficial de tungstênio para os sólidos WO_x/ZrO_2 submetidos a tratamento térmico a 800 °C.

Neste sentido é possível inferir como as espécies de tungstênio podem estar dispersas na superfície do suporte de zircônia, como pode ser observado na representação esquemática na Figura 81.

Em baixa concentração de tungstênio (12,6%), as espécies de tungstênio são majoritariamente compostas por politungstatos amorfos dispersos em uma mistura de zircônia nas fases monoclinica e tetragonal.

Entre 12,6 % e 15,3% o recobrimento da monocamada parece estar saturado pelas espécies de tungstênio, pois para 15,3% começa-se a observar a presença de espécies cristalinas de WO_3 (~16 nm) na região de 23° em valores de 2θ , que tendem a aparecer quando a superfície do suporte está

saturado com as espécies de tungstênio. Sendo assim para o sólido com 15,3% as espécies de tungstênio se encontram como politungstatos amorfos e WO_3 (~16 nm) dispersos na superfície de zircônia, majoritariamente na fase tetragonal.

Em concentrações de tungstênios maiores de 15,3% observa-se o aumento das espécies cristalinas de WO_3 (~16 nm), devido ao aumento da intensidade dos picos de difração referentes ao WO_3 . Para estes sólidos as espécies majoritárias são as espécies cristalinas de WO_3 dispersas na superfície da zircônia em fase tetragonal.

De acordo com estudos realizados por Iglesia e colaboradores [175] a densidade superficial de tungstênio exerce forte influência nas propriedades dos sólidos. Para uma faixa de densidade superficial de tungstênio entre 4 - 8 W/nm^2 politungstatos são formados pela condensação de monotungstatos isolados na superfície do suporte. Estes politungstatos continuariam se formando até a saturação da cobertura da monocamada. Após esta saturação espécies cristalinas de WO_3 são formados e podem ser observados picos de difração referentes aos planos de difração característicos. Com o aumento da concentração de tungstênio e em valores de densidades superficiais acima de 12 W/nm^2 a superfície de zircônia em fase tetragonal é composta majoritariamente por espécies cristalinas de WO_3 como pode ser observado na Figura 81.

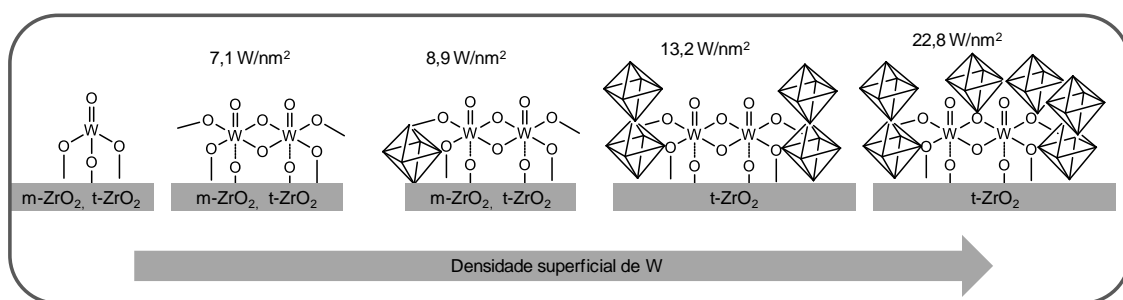


Figura 81: Representação esquemática proposta para a formação das espécies WO_x sobre a superfície do suporte de ZrO_2 para os sólidos WO_x/ZrO_2 submetidos a tratamento térmico a 800 °C.

2.2.5. Espectroscopia eletrônica na região UV-Vis

Os dados de espectroscopia eletrônica na região UV-Vis corroboram esta proposta.

As bandas observadas nos espectros dos padrões (Figura 82) estão relacionadas a transições eletrônicas de transferência de carga do ligante para o metal ($O_{2p} \rightarrow W_{5d}$) e as energias envolvidas nestas transições estão relacionadas com a estrutura dos compostos.

O tungstato de sódio (Na_2WO_4) é formado por espécies monoméricas de (W^{6+}) coordenados tetraedricamente com ligantes (O^{2-}). Para este composto observa-se uma banda com menor comprimento de onda, na região de 220 nm. Esse comprimento de onda está relacionado com a quantidade de energia necessária para que ocorra a transição eletrônica do orbital HOMO (de maior caráter do oxigênio) para o orbital LUMO (caráter do W, principalmente os orbitais d vazios do tungstênio). O óxido de tungstênio (WO_3) apresenta estrutura cristalina monoclinica, e as espécies de (W^{6+}) estão octaédricamente coordenados aos ligantes (O^{2-}) organizados numa estrutura tipo rutilo, apresentando centros WO_6 octaédricos distorcidos com ligações W-O-W alternadas. Neste arranjo estrutural cada octaedro compartilha arestas e vértices, onde se encontram os ligantes (O^{2-}). Desta forma existem incontáveis ligações do tipo W-O-W alternadas, essa característica traz como consequência uma redução na quantidade de energia necessária para ocorrer à transição HOMO-LUMO. Como a energia necessária para que a transição eletrônica é consideravelmente menor que nos tungstatos simples, observa-se consequentemente uma banda de transição eletrônica em comprimentos de onda maiores, que se apresenta como uma banda alargada na região de 370 nm [30,85,132,133].

Espécies como o paratungstato de amônio $(NH_4)_{10}H_2(W_2O_7)_6$ são compostas por politungstados, espécies poliméricas de tungstênio. Nestes compostos a densidade de ligações W-O-W é maior do que nos tungstatos simples, porém é menor do que no WO_3 devido ao grau de organização. Sendo assim, espera-se que a quantidade de energia necessária para que ocorra a transição eletrônica nos orbitais de fronteira se encontre em valores

intermediários entre tungstatos simples e o WO_3 cristalino. Para este composto observa-se banda alargada na região de 280 nm [85].

Na Figura 83 está apresentada uma representação esquemática das transições eletrônicas de orbitais de fronteira, relacionadas a transições de transferência de carga ($\text{O}_{2p} \rightarrow \text{W}_{5d}$) para as espécies de tungstênio, monoméricas, poliméricas e cristalinas. O esquema representa a redução da quantidade de energia necessária para que ocorra a transição eletrônica entre os orbitais HOMO-LUMO desde os tungstatos simples, passando pelos politungstatos, com energia intermediária e finalmente o óxido cristalino que apresenta uma energia de transição menor.

Sendo assim, pode-se, de maneira qualitativa, relacionar as bandas de absorção dos padrões com as espécies dispersas na superfície do suporte de zircônia. Os espectros eletrônicos dos sólidos WO_x/ZrO_2 submetidos a tratamento térmico a 800 °C estão apresentados na Figura 84.

Observa-se que em menores quantidades de tungstênio imobilizado e menores valores de densidade superficial ($7,1 \text{ W/nm}^2$) bandas relacionadas a espécies mononucleares e polinucleares. Com o aumento da concentração de tungstênio as bandas relacionadas à presença das espécies cristalinas de WO_3 tornam-se mais visíveis. Estes dados estão de acordo com os observados nos difratogramas de raios X (Figura 80).

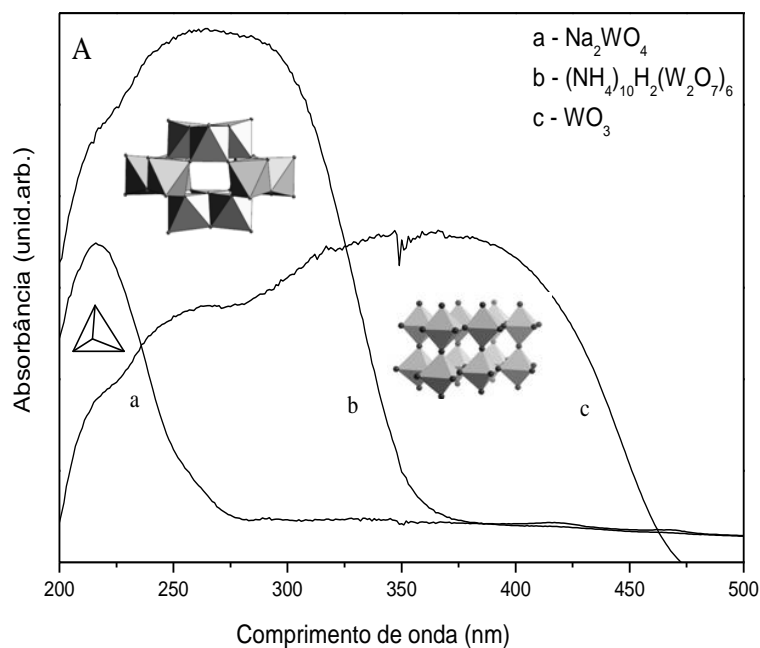


Figura 82: Espectros eletrônicos na região UV-Vis de sólido para os compostos utilizados como padrões de tungstênio. (a) Na_2WO_4 , (b) $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6$ e (c) WO_3 .

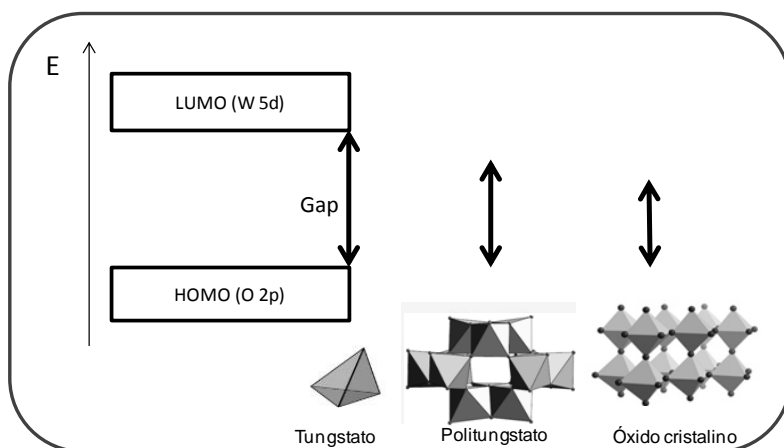


Figura 83: Representação esquemática das transições eletrônicas de orbitais de fronteira, relacionadas a transições de transferência de carga ($\text{O}_{2p} \rightarrow \text{W}_{5d}$) para as espécies de tungstênio, monoméricas, poliméricas e cristalinas.

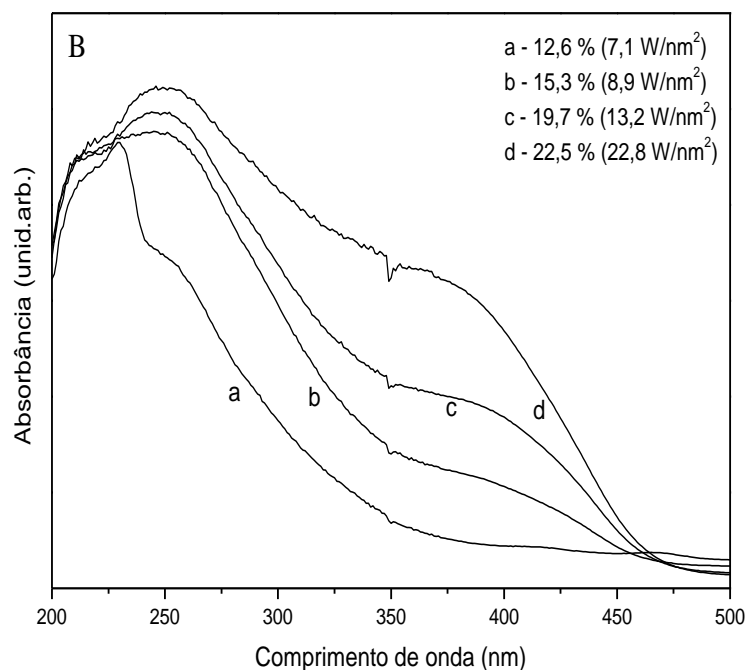


Figura 84: Espectros eletrônicos na região UV-Vis de sólido para os sólidos WO_3/ZrO_2 submetidos a tratamento térmico a 800 °C.

2.2.6. Determinação da acidez dos sólidos pelo método de dessorção termo-programada de NH_3 (NH_3 -TPD)

Por meio da técnica de adsorção de amônia seguida da dessorção em temperatura programada (TPD) na faixa de 100 a 700 °C (Figura 85) pode-se determinar a densidade e força dos sítios ácidos.

Na série de sólidos 15ZrW calcinados em diferentes temperaturas, observou-se um largo sinal centrado em 300 °C referente a dessorção da amônia (Figura 85).

Por meio do ajuste (*fitting*) da área da amônia dessorvida observou-se três regiões de temperaturas distintas com picos centrados em 238 °C, 330 °C e 400 °C, inferindo a existência de diferentes tipos de sítios ácidos com diferentes forças. Porém o perfil de força ácida se mostrou praticamente constante variando-se a temperatura de calcinação dos sólidos.

Os valores de *loading* e densidade superficial de sítios ácidos estão apresentados na Tabela 11. Pode-se observar que os sólidos que apresentaram os *loadings* mais altos foram os sólidos 15ZrW em todas as temperaturas de calcinação. Observa-se ainda que para estes sólidos os

valores de *loadings* foram bastante similares, próximos a 0,2 mmol/g. Para o sólido 15ZrW calcinado a 500 °C observou-se um valor um pouco maior, porém o valor de densidade de sítios ácidos não foi muito alto, devido ao valor de área superficial maior para este sólido, o que torna os sítios mais espalhados na superfície do sólido.

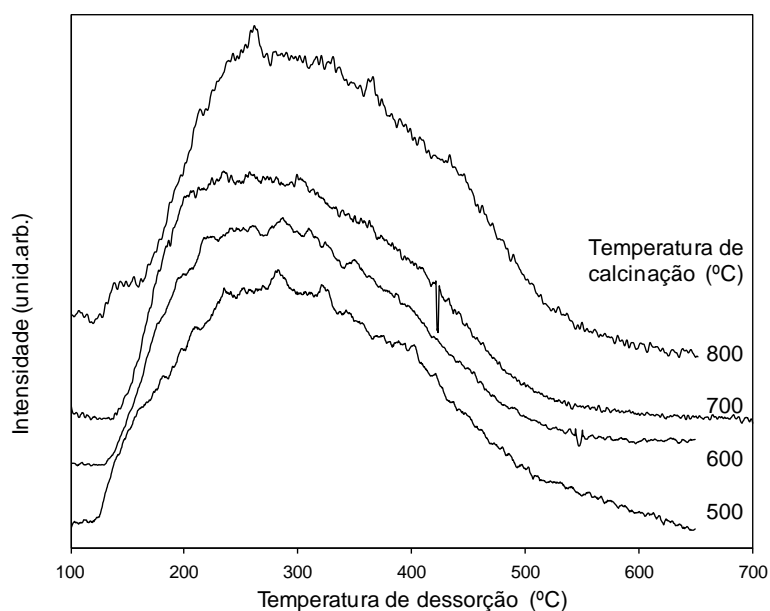


Figura 85: Espectros de NH₃-TPD dos sólidos 15ZrW calcinados em diferentes temperaturas.

Tabela 11: Propriedades ácidas dos sólidos WO_x/ZrO_2 de acordo com a análise de NH_3 -TPD.

Sólido	Temperatura de calcinação (°C)	W superficial (%)	<i>Loading</i> sítios ácidos (mmol/g)	Densidade dos sítios ácidos (H^+/nm^2)
15WZr	500	15,3	0,295	0,828
15WZr	600	15,3	0,142	0,653
12WZr	700	12,6	0,076	0,527
15WZr		15,3	0,206	0,993
19WZr		19,7	0,075	0,717
22WZr		22,5	0,064	0,803
12WZr	800	12,6	0,081	0,837
15WZr		15,3	0,193	2,072
19WZr		19,7	0,147	1,809
22WZr		22,5	0,064	1,202

Os perfis da densidade de sítios ácidos para os sólidos WO_x/ZrO_2 são apresentados na Figura 86 e 87. Para os sólidos com concentração de tungstênio de 15,3 % observa-se que o aumento da temperatura de calcinação leva a um aumento da densidade de sítios ácidos (Figura 86). Para os sólidos calcinados me mesma temperatura (Figura 87) pode-se observar que a densidade de sítios ácidos aumenta com o aumento da concentração de tungstênio e alcança um máximo em 15,3 %, especialmente para os sólidos calcinados a 800 °C. Em concentrações superiores a densidade de sítios ácidos diminui. Esta redução provavelmente ocorre devido a uma dificuldade de acesso das moléculas de NH_3 sobre as espécies de WO_x , impedindo desta forma sua adsorção. A formação de espécies cristalinas de WO_3 , que pode ser observada por meio dos difratogramas de raios X (Figura 77), contribui para esta suposição [85]. Estes resultados sugerem que o número de sítios ácidos totais por área em nm^2 é determinado pelas espécies de tungstênio na superfície do suporte e que alcança um máximo para os sólidos que estão próximos da saturação da monocamada [85].

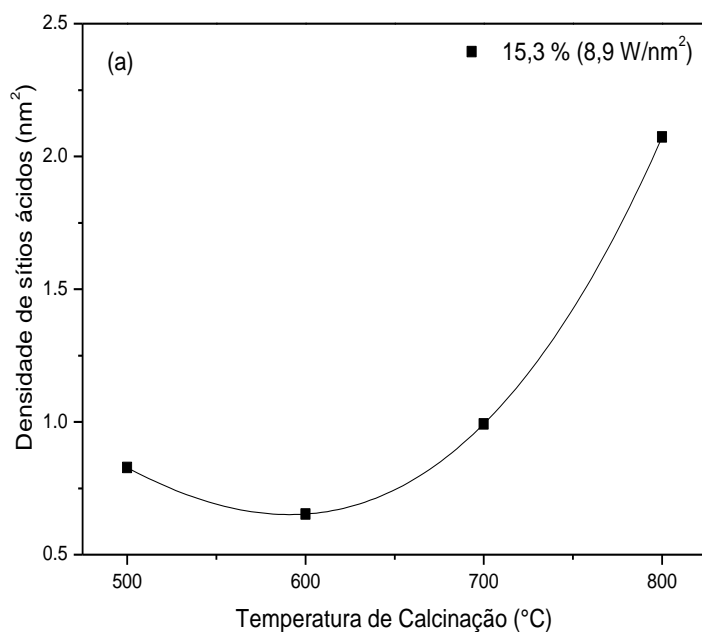


Figura 86: Perfil da densidade de sítios ácidos para os sólidos de WO_x/ZrO_2 de acordo com a temperatura de calcinação.

O valor máximo de densidade de sítios ácidos foi encontrado para o sólido com densidade superficial de tungstênio de 8,9 W/nm^2 o que também foi encontrado próximo da saturação da monocamada.

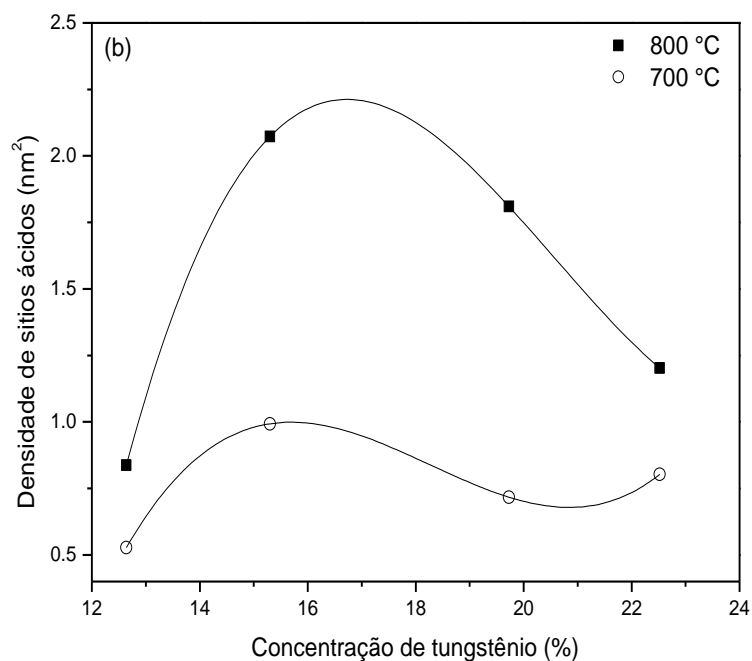


Figura 87: Perfil da densidade de sítios ácidos para os sólidos de WO_x/ZrO_2 de acordo com a concentração de tungstênio.

2.2.7. Determinação da acidez dos sólidos pelo ensaio adsorção de piridina e posterior análise por infravermelho em célula de refletância difusa (DRIFT)

A técnica de DRIFT permite, principalmente, caracterizar a forma com que as moléculas se ligam quimicamente à superfície do catalisador, sendo possível fazer a diferenciação entre sítios ácidos de Lewis e Brönsted.

Bases como as aminas são frequentemente utilizadas na investigação da presença de sítios ácidos na superfície de sólidos ácidos [137-142].

A presença de pares de elétrons em moléculas tais como as aminas a exemplo da piridina, as capacita a apresentar um comportamento de base de Lewis doando o par de elétrons para espécies que apresentem orbitais vazios aptos a recebe-lo (ácido de Lewis), para formar uma ligação coordenada covalente. Além disso, estas espécies ainda podem agir como bases de Brönsted, aceitando um próton e levando a formação de um íon piridínio. Desta forma, por meio da técnica de espectroscopia vibracional na região do infravermelho é possível diferenciar a presença dos sítios ácidos de Brönsted e de Lewis.

A piridina exibe bandas características das vibrações das ligações do anel aromático. Algumas bandas referentes a piridina protonada representam a formação dos sítios ácidos de Brönsted. Os sítios ácidos de Lewis são caracterizados pelas bandas referentes a piridina coordenada a um metal de transição [109,110,137].

A molécula da piridina apresenta vários modos vibracionais do anel aromático, sendo que os modos de estiramentos ν_8 e ν_{19} na região de 1700 cm^{-1} a 1400 cm^{-1} são os que caracterizam a piridina coordenada e protonada, utilizados para a determinação dos sítios ácidos em sólidos [34,176,177].

A piridina exibe bandas referentes à molécula protonada na região de 1630 e 1540 cm^{-1} que são referentes aos modos de vibração ν_{8a} (estiramento simétrico) e ν_{19a} (estiramento simétrico) respectivamente. Sendo assim, essas bandas caracterizam a presença de sítios ácidos de Brönsted. Por outro lado, a banda na região de 1440 cm^{-1} é referente ao modo vibracional ν_{19b} (estiramento assimétrico) da piridina coordenada, caracteriza a presença

de sítios ácidos de Lewis. Somado a isso, a banda em 1490 cm^{-1} pode ser atribuída à contribuição da piridina adsorvida tanto nos sítios de Lewis quanto de Brönsted [34,176-181].

A proporção entre os sítios ácidos de Brönsted e de Lewis pode ser obtida pela relação entre as concentrações de cada um ou pelas intensidades relativas ou áreas destas duas bandas.

A Figura 88 apresenta os espectros vibracionais na região do infravermelho da piridina adsorvida nos sólidos WO_x/ZrO_2 calcinados em 500 e 800 °C.

As bandas na região de 1438 cm^{-1} foram atribuídas à molécula de piridina adsorvida nos sítios ácidos de Lewis. As bandas em 1488 cm^{-1} foram atribuídas à contribuição da piridina adsorvida tanto nos sítios de Lewis quanto de Brönsted. A banda observada na região de 1540 cm^{-1} foi atribuída à piridina adsorvida nos sítios ácidos de Brönsted e a banda em 1580 cm^{-1} observada em alguns sólidos pode ser atribuída à piridina adsorvida mais fracamente nos sítios ácidos de Lewis [165,178-181].

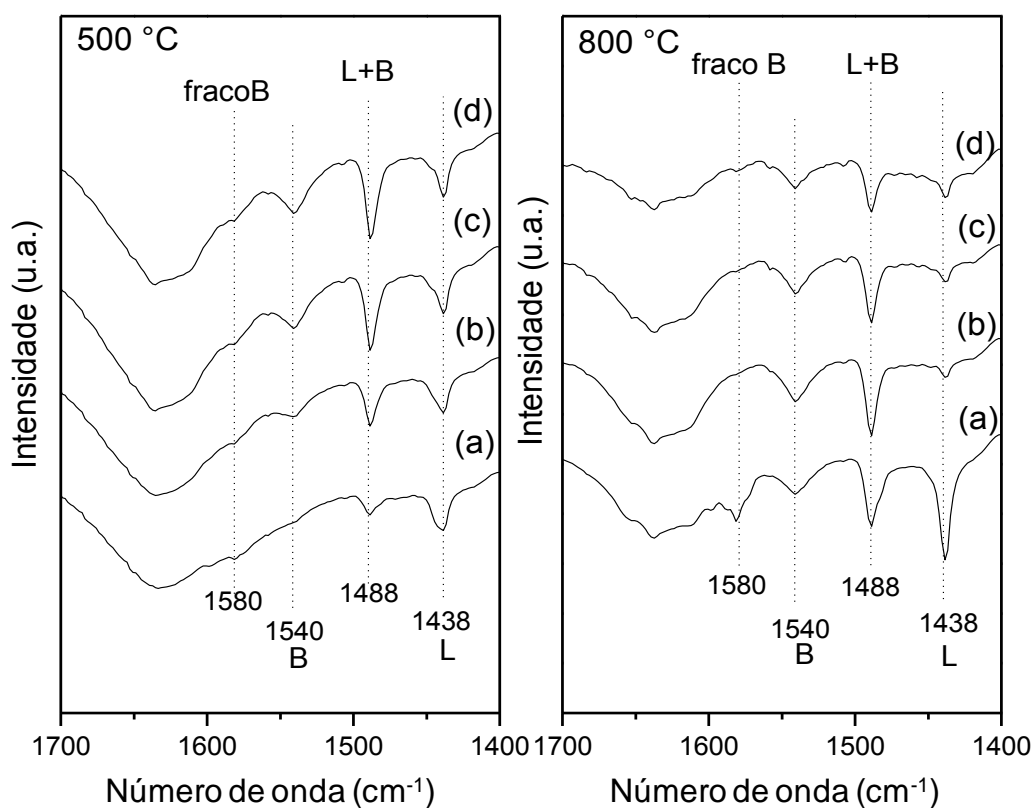


Figura 88: Espectros de FTIR dos sólidos WO_x/ZrO_2 calcinados em 500 °C e 800 °C em diferentes concentrações de tungstênio submetidos a adsorção de piridina (a) concentração de tungstênio de 12,6 %, (b) 15,3 %, (c) 19,7 % e (d) 22,5 %.

A relação entre os sítios ácidos de Brönsted e de Lewis na superfície dos sólidos foi determinada pela relação entre as áreas das bandas em 1540 e 1438 cm^{-1} e pode ser observada na Figura 89. Essa relação fornece informações quanto às características ácidas na série de sólidos variando-se a concentração de tungstênio e a temperatura de calcinação dos mesmos.

Pode-se observar na Figura 89 que para os sólidos tratados a 500 °C a relação de sítios Brönsted/Lewis aumenta linearmente com o aumento da concentração de tungstênio. Este fato é esperado, pois a superfície da zircônia, mesmo que recoberta pelas espécies de tungstênio, ainda apresentam defeitos de oxigênio na estrutura que fazem com que espécies de zircônia ou mesmo de tungstênio se tornem coordenativamente insaturadas, podendo atuar como sítios ácidos de Lewis.

Para os sólidos tratados a 800 °C a relação de sítios de Brönsted/Lewis aumenta consideravelmente levando a crer que o tratamento a temperaturas mais elevadas leva ao aumento do caráter ácido de Brönsted dos sólidos. Além disso, observa-se uma curva do tipo vulcano com o aumento da concentração de tungstênio, alcançando um máximo em 15 % de tungstênio na superfície, coincidente com o valor para o sólido próximo da saturação da monocamada ($\sim 9 \text{ W/nm}^2$).

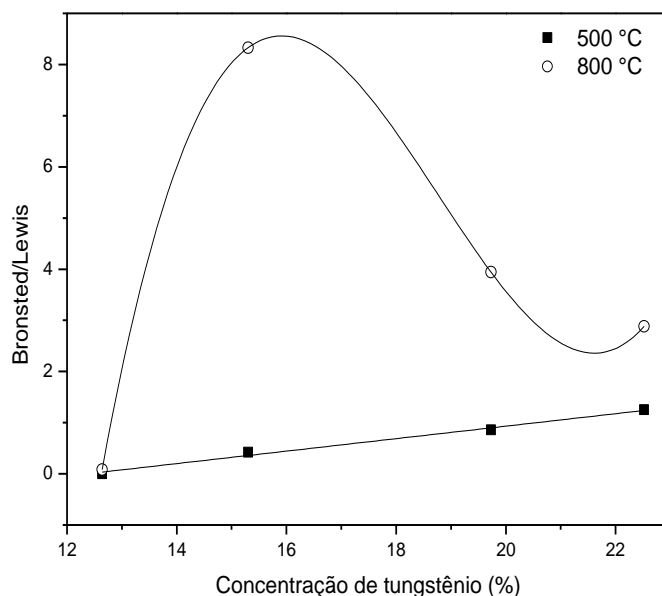


Figura 89: Relação entre as bandas referentes à piridina adsorvida nos sítios ácidos de Brönsted e de Lewis para os sólidos WO_x/ZrO_2 calcinados em 500 °C e 800 °C e a concentração de tungstênio na superfície.

Os resultados acerca das propriedades ácidas dos sólidos WO_x/ZrO_2 mostraram que a densidade dos sítios ácidos bem como a relação entre os sítios ácidos de Brönsted/Lewis aumenta com o aumento da densidade superficial de tungstênio e alcança um máximo quando a superfície do suporte de zircônia encontra-se próximo da saturação pelas espécies de tungstênio. Essas espécies seriam majoritariamente compostas por politungstatos. Essa tendência já vem sendo descrita na literatura, sugerindo que sítios ácidos de Brönsted são estabilizados pelas espécies polinucleares de tungstênio.

Iglesia e colaboradores propuseram, por meio de dados espectroscópicos, que em valores intermediários de densidade superficial de tungstênio ($4 - 8 \text{ W/nm}^2$) ocorre uma alta deslocalização eletrônica devido à presença de politungstatos que são formados por ligações do tipo W-O-W [85].

Os autores ainda mostraram que em baixos valores de densidade superficial de tungstênio (menor do que 4 W/nm^2), as espécies de tungstênio se encontram na superfície da zircônia como monotungstatos que são eletronicamente isolados uns dos outros. Esta característica faz com que estas espécies não sejam capazes de estabilizar prótons na superfície, o que explicaria uma menor acidez para estes sólidos.

Alguns trabalhos encontrados na literatura sugerem que a superfície dos sólidos do tipo WO_x/ZrO_2 poderia ser compreendido como um sistema composto por pseudo-heteropoliânions, onde a substituição de espécies de (W^{6+}) por (Zr^{4+}) promoveria uma deslocalização de carga que seria compensada por prótons, fato que corrobora a explicação da forte acidez que estes sólidos (WO_x/ZrO_2) apresentam [21,166,182].

Os resultados obtidos e as discussões levantadas sugerem que a forma mais plausível para explicar a formação dos sítios ácidos ativos nesta classe de sólidos seja por mecanismo de compensação de cargas. Sendo assim, foi proposto neste trabalho, de acordo com os resultados obtidos, que a presença dos sítios ácidos de Brönsted ocorra pela presença de prótons como compensadores de carga, conforme representação esquemática apresentada na Figura 90.

Além disso, a deslocalização de cargas na superfície dos sólidos WO_x/ZrO_2 calcinados na temperatura de 800°C , pode ter origem na grande

densidade de ligações do tipo W-O-W pela presença de espécies amorfas e poliméricas WO_x na superfície do suporte de ZrO_2 .

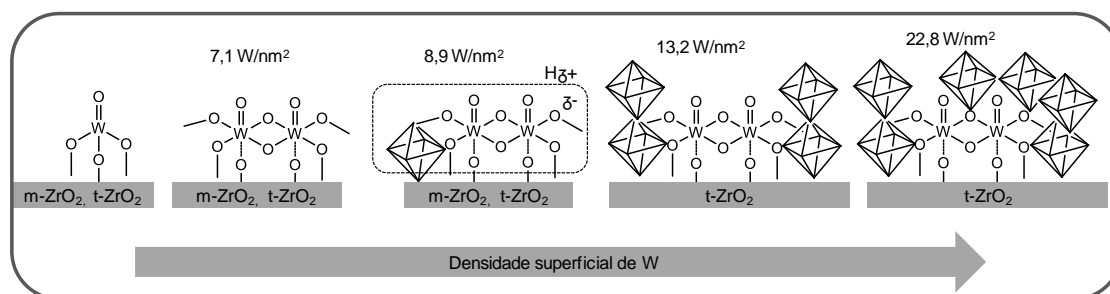


Figura 90: Proposta da formação dos sítios ácidos de Brønsted para os sólidos calcinados a 800 °C. como resultado da deslocalização de cargas compensadas por próton, devido a presença de grande densidade de ligações W-O-W das espécies WO_x na superfície do ZrO_2 .

2.2.8. Atividade catalítica nas reações de esterificação do ácido palmítico com metanol

As reações de esterificação do ácido palmítico com metanol utilizando a série de sólidos WO_x/ZrO_2 preparada neste trabalho foram acompanhadas por 6 h e continuada até 24 h, sendo retiradas alíquotas em 15, 60, 120, 240, 360 e finalmente em 1440 min. As alíquotas foram analisadas por cromatografia gasosa a fim de se determinar a conversão do ácido ao éster. Os resultados de cálculo de conversão estão apresentados na Figura 91.

Os resultados das reações de esterificação do ácido palmítico com metanol, de acordo com os valores de conversão calculados em função do tempo de reação permitem calcular a velocidade da reação por meio da equação da reta entre a conversão em milimol (mmol) de produto por tempo em horas, sendo possível verificar a velocidade inicial da reação em mmol/g.h e ainda os valores de frequência de *turnover* em h^{-1} , medidas que permitem avaliar e comparar a atividade catalítica dos sólidos WO_x/ZrO_2 .

Os resultados apresentados na Figura 92 sugerem que a atividade catalítica foi significativamente afetada pela temperatura de calcinação, sendo que os melhores resultados encontrados foram para os sólidos calcinados em 800 °C (Figura 91 d).

A existência de um valor ótimo de temperatura de calcinação, expressado no resultado apresentado na Figura 91 (d), indica uma estreita correlação entre a atividade catalítica e as propriedades estruturais e físicas dos sólidos.

Observou-se na Figura 91 (d) que um valor ótimo de concentração de tungstênio de 15,3 % leva a um melhor resultado de conversão. Este resultado esta de acordo com os resultados encontrados quando se investigou as propriedades acida dos sólidos. O sólido com concentração de tungstênio de 15 % foi o que apresentou caráter ácido de Brønsted e densidade de sítios ácidos mais pronunciados, consequentemente foi o que apresentou o melhor desempenho catalítico.

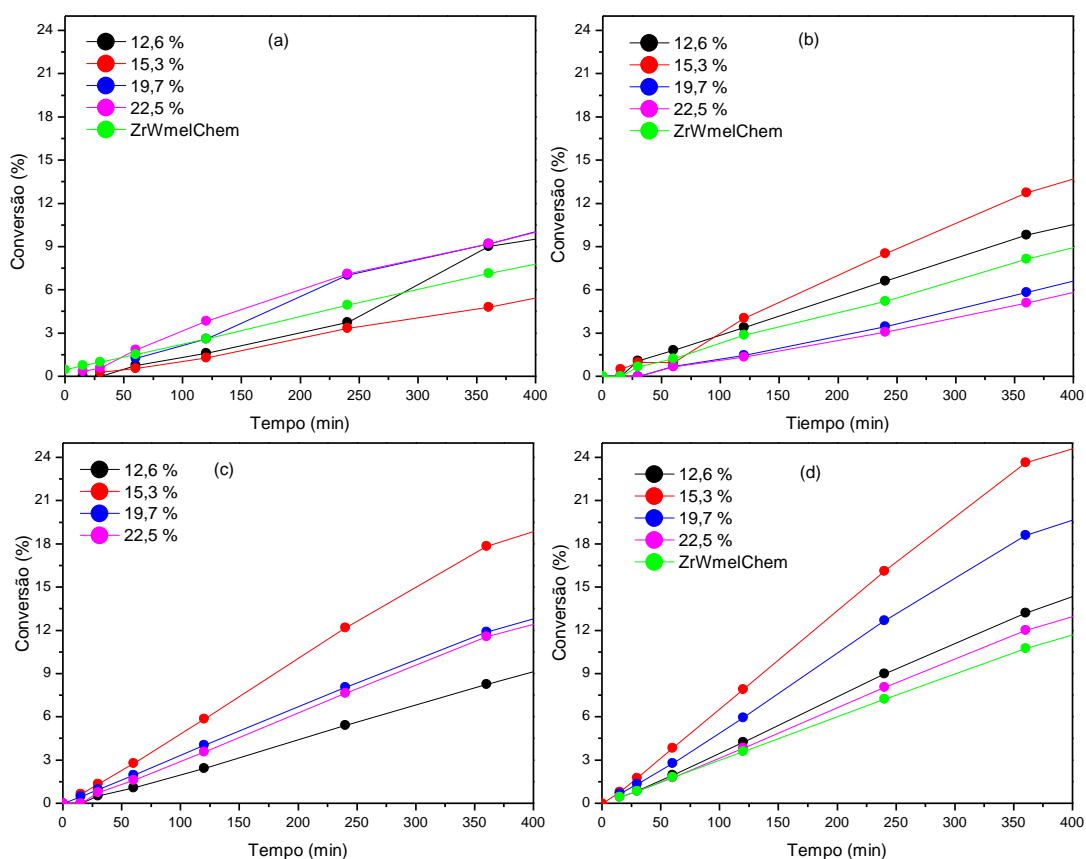


Figura 91: Perfil das reações de esterificação do ácido palmítico utilizando a série de sólidos WO_x/ZrO_2 onde no gráfico (a) estão apresentados os resultados das reações utilizando os sólidos tratados a 500 °C, (b) os sólidos tratados a 600 °C, (c) sólidos tratados a 700 °C e (d) sólidos tratados a 800 °C.

O perfil da reação de esterificação do ácido palmítico com metanol utilizando o sólido 15ZrW está apresentado na Figura 92. Pode-se observar

claramente que o tratamento térmico a 800 °C melhora o desempenho catalítico nas condições utilizadas. Além disso, o sólido 15ZrW apresentou atividade catalítica superior ao composto similar obtido comercialmente. O sólido utilizado como suporte correspondente ao hidróxido de zircônia calcinado a 800 °C e denominado como ZrO₂-branco (Figura 92) não apresentou conversão significativa, confirmando que as espécies responsáveis pela atividade catalítica são realmente as espécies de tungstênio imobilizadas no suporte de zircônia.

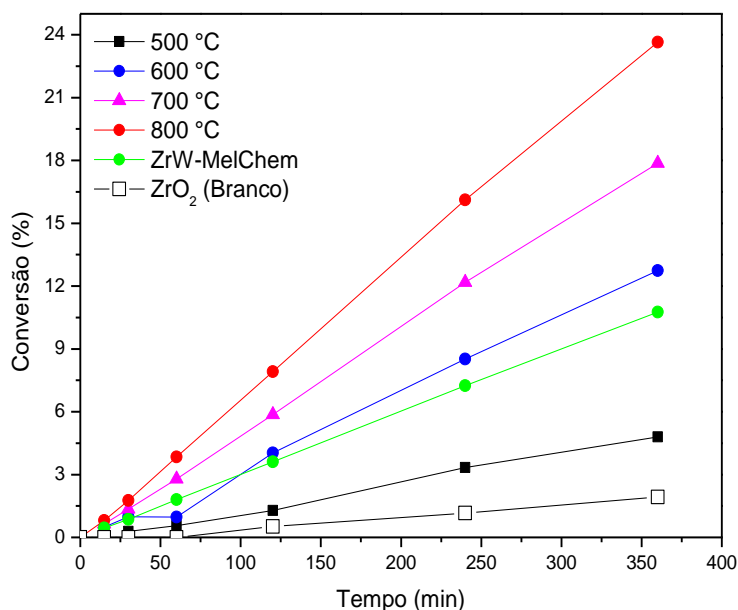


Figura 92: Resultado da reação de esterificação do ácido palmítico com metanol utilizando o sólido 15ZrW calcinado em diferentes temperaturas como catalisador, além do sólido disponível comercialmente (ZrW-MelChem) e o sólido branco (Zr(OH)₄ calcinado a 800 °C).

De acordo com estudos realizados por Ramu e colaboradores os sólidos do tipo WO_x/ZrO₂ com concentração de tungstênio de 5 % e calcinados a 500 °C foram os que apresentaram as melhores atividades catalíticas na reação de esterificação do ácido palmítico [99]. No entanto, estes autores não mencionam a influência da densidade superficial de tungstênio nos resultados. Neste trabalho foi encontrado que a densidade superficial de tungstênio exerce grande influência na atividade catalítica na esterificação do ácido palmítico, como será visto na sequência.

A atividade catalítica para os sólidos calcinados a 800 °C, em termos da velocidade inicial da reação, bem como em termos de frequência de *turnover* normalizados por quantidade de tungstênio, estão apresentados na Figura 93. Pode-se observar uma curva do tipo vulcano com o aumento da densidade superficial de tungstênio, onde se observa um máximo para valores de densidade superficial de $\sim 9 \text{ W/nm}^2$ que é coincidente com o sólido que apresentou a acidez mais pronunciada.

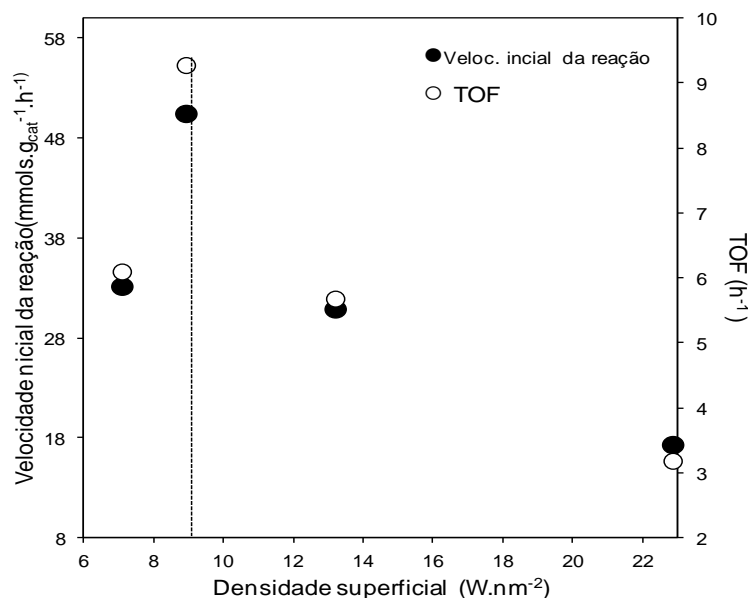


Figura 93: Dependência da velocidade inicial da reação (e da frequência de *turnover*) e a densidade superficial de tungstênio, na reação de esterificação do ácido palmítico para os sólidos calcinados a 800 °C. Condições de reação: 60 °C, 6 h (30:1 razão molar metanol:ácido).

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que as propriedades ácidas desempenharam um papel fundamental nos sólidos WO_x/ZrO_2 preparados neste estudo. A correlação entre a acidez e a atividade catalítica foi investigada e os resultados estão apresentados na Figura 94. Uma boa correlação foi encontrada entre a acidez, em termos da densidade de sítios ácidos e a atividade catalítica, em termos de frequência de *turnover* versus densidade superficial de tungstênio (Figura 94). Da mesma forma uma boa correlação foi encontrada entre a acidez utilizando os dados da relação entre os sítios ácidos de Brönsted/Lewis com a atividade catalítica (Figura 95).

Ambas as correlações apresentadas nas Figura 94 e 95 se apresentaram como uma curva do tipo vulcano com o aumento da densidade superficial de tungstênio, apresentando um máximo em valores próximos a $\sim 9 \text{ W/nm}^2$, onde os maiores valores de acidez coincidem com os maiores valores de atividade catalítica, na reação de esterificação do ácido palmítico com metanol, que da mesma forma coincide com o valor referente a saturação da monocamada da superfície da zircônia.

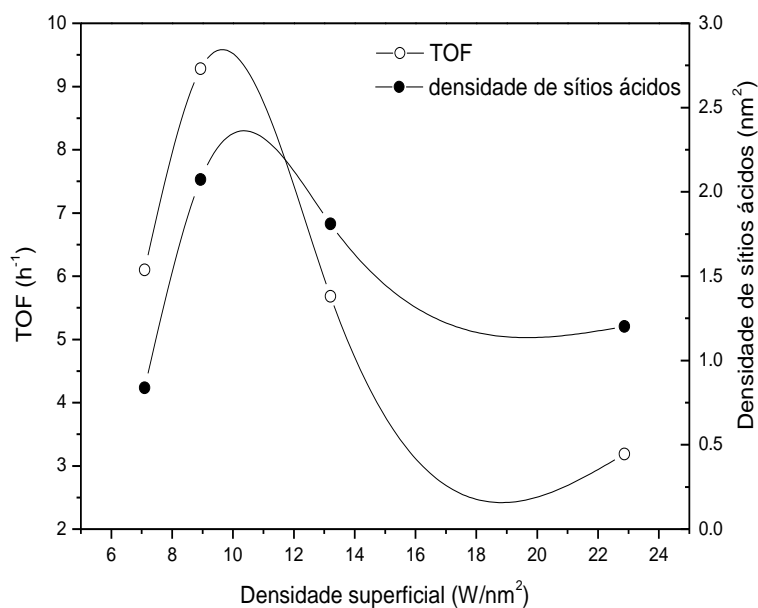


Figura 94: Correlação entre a densidade superficial de W com a atividade catalítica (TOF) e as propriedades ácidas em termos de densidade superficial de sítios ácidos.

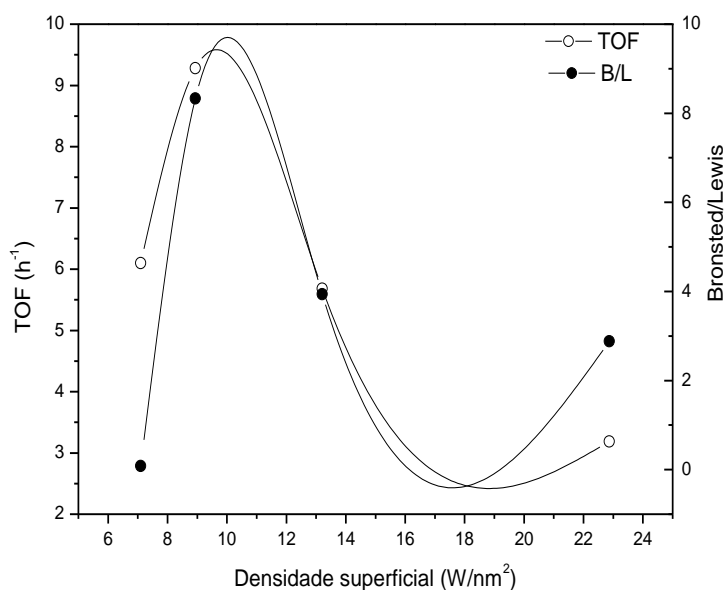


Figura 95: Correlação entre a densidade superficial de W com a atividade catalítica (TOF) e as propriedades ácidas em termos da relação Brønsted/Lewis.

Tal comportamento similar foi encontrado por Katada e colaboradores, onde o sólido do tipo WO_x/ZrO_2 que apresentou a maior acidez também apresentou a melhor atividade catalítica na reação de isomerização do *n*-butano para isobutano [178].

A Figura 96 correlaciona à atividade catalítica em termos de frequência de *turnover* com a variação da área da banda em 1540 cm^{-1} . Esta banda encontrada no espectro de infravermelho dos sólidos WO_x/ZrO_2 calcinados a $800\text{ }^\circ\text{C}$ após a adsorção da piridina, está diretamente relacionada com a presença de sítios ácidos de Brönsted.

Pode-se observar uma curva do tipo vulcano com o aumento da densidade superficial de tungstênio (Figura 96), apresentando um máximo em valores próximos a $\sim 9\text{ W/nm}^2$, onde os maiores valores de área da banda relacionada a presença de sítios ácidos de Brönsted coincidem com os maiores valores de atividade catalítica, na reação de esterificação do ácido palmítico com metanol. Tal comportamento sugere que a reação de esterificação em questão segue um mecanismo de reação promovida por sítios ácidos de Brönsted.

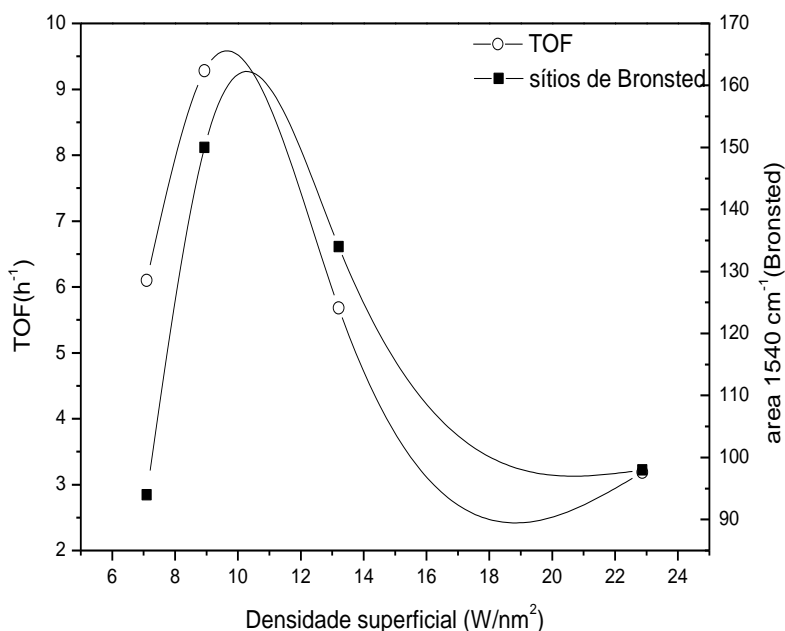


Figura 96: Correlação entre a densidade superficial de W e a atividade catalítica (TOF) e as propriedades ácidas em termos da quantidade de sítios ácidos de Brönsted (valores das áreas da banda em 1540 cm^{-1} , referente aos espectros FTIR após a adsorção da piridina).

A atividade catalítica em termos de frequência de *turnover* (TOF em h⁻¹) normalizada a partir da quantidade de sítios ácidos está apresentada na Figura 97 para os sólidos WO_x/ZrO₂. Os resultados apresentados são comparáveis aos descritos por outros catalisadores descritos na literatura [110].

Em comparação com sólidos ácidos mesoporosos de sílica SBA-15 com diferentes porosidades [110], os valores de TOF normalizados a partir dos sítios ácidos são similares ao sólido 15ZrW preparado neste trabalho. Valores na faixa de 35 h⁻¹ foram encontrados na reação de esterificação do ácido palmítico com metanol nas mesmas condições de reação utilizadas neste trabalho.

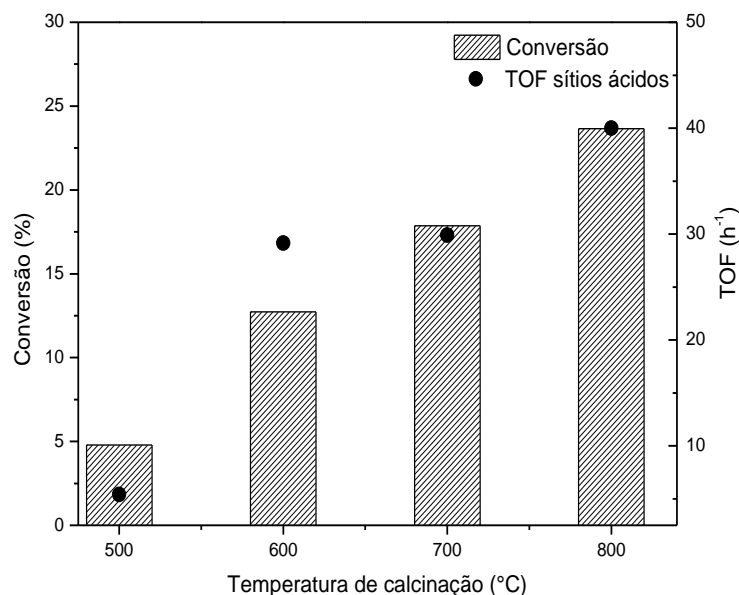


Figura 97: Influência da temperatura na atividade catalítica em TOF normalizados por sítios ácidos.

A estabilidade e a capacidade de reuso do sólido 15ZrW calcinado a 800 °C para a reativação foi avaliada e os resultados estão apresentados na Figura 98.

Pode-se observar que o sólido mantém a atividade catalítica após pelo menos dois ciclos de reação. O sólido 15ZrW apresentou valores semelhantes de conversão após ser recuperado e submetido a uma etapa de calcinação para a reativação da superfície do sólido.

Para o sólido recuperado ao final da primeira reação e submetido á uma segunda reação sem a etapa de reativação, pode-se observar uma redução no valor de conversão. Este fato sugere que uma simples etapa de calcinação a 500 °C é o suficiente para reativar a superfície do sólido e manter a atividade catalítica em novos ciclos de reação. Estas observações demonstram que o hidróxido de zircônio pode ser considerado como um excelente suporte para estabilizar as espécies de tungstênio.

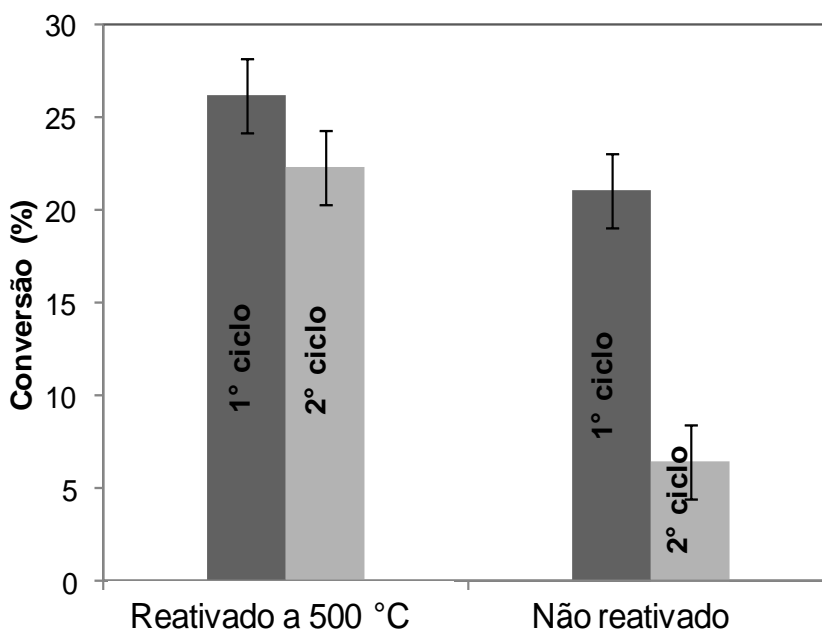


Figura 98: Estabilidade e capacidade de reuso do sólido 15ZrW calcinado a 800 °C, avaliado em dois ciclos de reação de esterificação do ácido palmítico com metanol.

Além disso, simples otimizações das condições de reação foram suficientes para levar a uma conversão de 97,5 % quando se utilizou condições solvotérmicas (Figura 99).

Pode-se observar (Figura 99) que houve um aumento consideravelmente grande na conversão quando se manteve as condições da reação como razão molar metanol:ácido, % de catalisador e o tempo, e variou-se o ambiente da reação, para condições solvotérmicas a 120 °C. Observou-se uma conversão em ésteres metílicos próxima a 73 %. Além disso, quando a quantidade de catalisador foi alterada de 2 para 10 % em massa com relação a massa de ácido, observou-se um incremento bastante considerável alcançando

quase 100 % de conversão, sendo que neste caso a razão molar de 12:1 metanol:ácido foi suficiente para levar a este elevado valor de conversão.

Para esta última condição de reação o sólido foi investigado quanto à capacidade de reuso em novas reações. Ao final da reação após recuperação, lavagem com metanol e etapa de calcinação de 500 °C, o sólido foi submetido a um novo ciclo de reação e observou-se a manutenção da atividade catalítica, apresentando uma pequena redução no valor de conversão, alcançando um valor de 85,3 %.

Estes fatos apontam para o potencial catalítico dos sólidos do tipo WO_x/ZrO_2 na utilização como catalisador em reações de esterificação, apresentando como vantagem a simplicidade na síntese dos sólidos bem como estabilidade a altas temperaturas de calcinação.

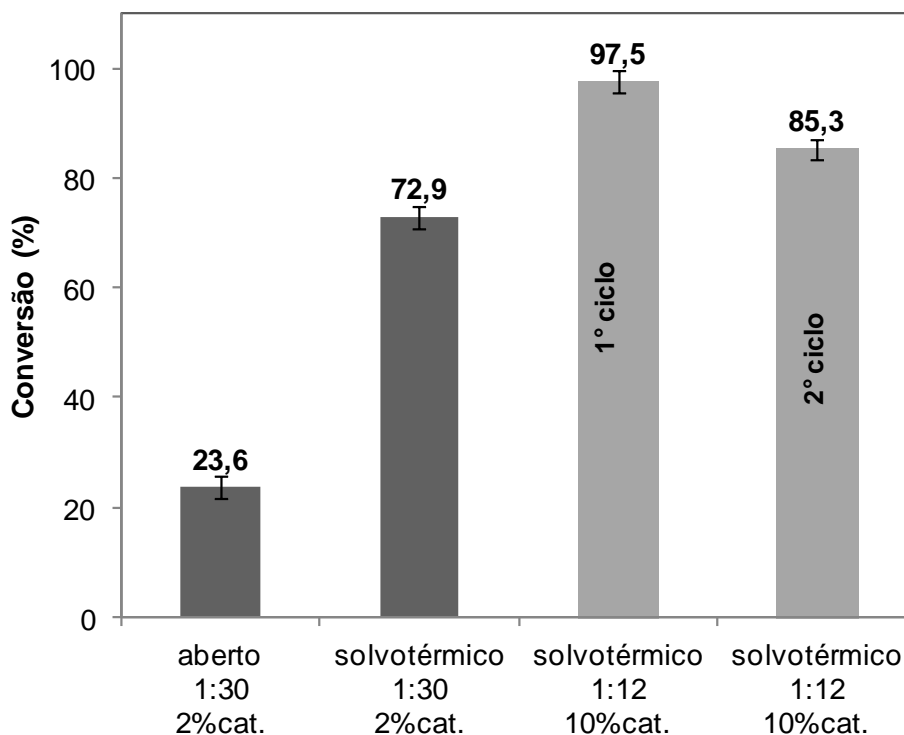


Figura 99: Avaliação da atividade catalítica após etapas de otimização das condições de reação e avaliação da estabilidade e capacidade de reuso do sólido 15ZrW calcinado a 800 °C. Foram avaliados dois ciclos de reação de esterificação do ácido palmítico com metanol.

2.3. CONCLUSÕES PARCIAIS

Uma série de sólidos do tipo WO_x/ZrO_2 foram preparados pelo método de impregnação aquosa de uma solução de paratungstato de amônio sobre a superfície do hidróxido de zircônio como suporte inorgânico. A série de sólidos permitiu investigar a relação entre a variação da concentração superficial de tungstênio como também investigar o efeito da variação da temperatura de calcinação dos sólidos nas propriedades físicas, estruturais e ácidas dos sólidos. Este estudo permitiu correlacionar como estas propriedades exerceram influência na atividade catalítica na reação de esterificação do ácido palmítico em condições brandas de reação.

A caracterização dos sólidos por difratometria de raios X indicaram a estabilização da fase tetragonal do ZrO_2 devido a presença das espécies de tungstênio. Além disso, pode-se observar como e quais espécies de tungstênio foram dispersas na superfície do suporte do ZrO_2 . Observou-se que para os sólidos calcinados em 800 °C, em concentrações de tungstênio menores do que 15 %, as espécies majoritárias são compostas por tungstatos amorfos e em concentrações de 15 %, pode-se observar a presença de espécies cristalinas do WO_3 , que vão se tornando mais evidentes com o aumento da concentração de tungstênio.

A espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis corroborou a presença das espécies amorfas e cristalinas na superfície do sólido.

De acordo com os valores de densidade superficial de tungstênio com os resultados obtidos por XPS pode-se estimar o valor referente à saturação da monocamada do ZrO_2 pelas espécies de tungstênio, que foi próximo a 9 W/nm^2 , não muito diferente do valor teórico de 7 W/nm^2 .

As propriedades ácidas dos sólidos foram investigadas e observou-se uma relação direta com a densidade superficial de tungstênio. Os melhores resultados de acidez, como a densidade de sítios ácidos obtido por NH_3 -TPD bem como a relação entre os sítios ácidos de Brönsted/Lewis, obtida por meio do ensaio de adsorção de piridina seguido da análise por FTIR, foram encontrados para os sólidos com densidade superficial de tungstênio próximos a 9 W/nm^2 .

Observou-se que a atividade catalítica mostra uma relação direta com a acidez dos sólidos. Os sólidos que apresentaram acidez mais pronunciada também apresentam melhores resultados de atividade catalítica.

De acordo com as correlações efetuadas entre a atividade catalítica e a variação da relação entre os sítios ácidos de Brönsted/Lewis pode-se propor o envolvimento de sítios ácidos de Brönsted ativos na reação. Nos sólidos estudados a acidez de Brönsted resulta da deslocalização de cargas compensadas por prótons devido a presença de grande densidade de ligações W-O-W das espécies WO_x na superfície do ZrO_2 para os sólidos calcinados a 800 °C.

Além disso, as reações catalíticas foram realizadas em condições brandas de reação (pressão ambiente e temperatura de reação de 60 °C). No entanto, ficou evidente que otimizando condições de reação pode-se obter conversões próximas a 100 %, por exemplo, quando se utilizou condições solvotérmicas.

O sólido 15ZrW apresentou capacidade de reutilização em pelo menos dois ciclos de reação mantendo sua atividade catalítica.

Os resultados alcançados e descritos nesta parte do trabalho levaram a redação de um artigo científico, publicado recentemente em uma revista de grande impacto, (referência 113) mostrando que o trabalho a respeito da investigação das propriedades dos sólidos do tipo WO_x/ZrO_2 contribui positivamente com o esclarecimento do uso desta família de compostos como catalisadores de reação de esterificação.

IV. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

Neste trabalho de tese, vários sólidos foram preparados por meio da imobilização de espécies catalíticas de tungstênio em matrizes inorgânicas como a sílica e a zircônia.

Os sólidos preparados foram caracterizados e a atividade catalítica foi investigada na reação de esterificação de ácidos graxos com metanol.

De maneira geral, todos os sólidos preparados apresentaram bons resultados de atividade catalítica demonstrando capacidade de reuso em novos ciclos de reação. Sendo assim, de modo geral, os objetos inicialmente propostos para esta tese de doutorado foram alcançados com sucesso.

Os sólidos de sílica amorfos e mesoporosos utilizados como suporte de espécies catalíticas foram preparados pelo processo sol-gel. A imobilização das espécies de tungstênio foi realizada tanto pelo método *in situ* como pelo método de impregnação aquosa após formação das matrizes de sílica mesoporosas.

Pode-se correlacionar os métodos de obtenção da matriz de sílica, como também o método de imobilização das espécies de tungstênio com os resultados da atividade catalítica na reação de esterificação do ácido palmítico com metanol.

As sílicas mesoporosas do tipo HMS e SBA-15 se mostraram mais adequadas para o uso como suporte para a imobilização de espécies cataliticamente ativas, devido as suas principais características, como alta área superficial e porosidade homogênea e ordenada. Essas características refletiram na imobilização das espécies de tungstênio bem como na atividade catalítica, apresentando ótimos resultados de conversão do ácido ao éster.

Os sólidos HMS-W e SBA-15W alcançaram valores de conversão na faixa de 65 % em 6 h de reação e ainda se mostraram estáveis e mantiveram a atividade catalítica em pelo menos quatro ciclos de reação sem redução significativa nos valores de rendimento. Além disso, para estes sólidos, uma grande parte das espécies de tungstênio imobilizadas, se encontraram dispersas na superfície do suporte, ao passo que para o sólido de sílica amorfa, SAW, do total das espécies de tungstênio adicionadas (~5 %) somente uma pequena parte (0,6 %) ficaram imobilizadas na superfície do sólido. Este

fato parece que afetou os resultados de atividade catalítica, visto que em processo heterogêneos de catálise a reação ocorre na superfície dos sólidos ou na superfície dos poros.

Para estes sólidos a atividade catalítica foi atribuída à presença de sítios ácidos de Brönsted, no entanto observou-se também que a presença de sítios ácidos de Lewis é importante para estabilizar os sítios ativos de Brönsted.

Os resultados obtidos no estudo dos sólidos magnéticos do tipo *core-shell*, com núcleo magnético de Fe_3O_4 recobertos com sílica, obtido pelo processo sol-gel básico e a tentativa de imobilização de espécies de tungstênio se mostraram bastante interessantes.

O método utilizado na preparação dos sólidos do tipo *core-shell* não se mostrou adequado para a imobilização das espécies de tungstênio, pois não se observou a presença destas espécies após a formação do sólido. No entanto, os sólidos do tipo *core-shell* se mostraram muito promissores como catalisadores por si só, por processos heterogêneos de catálise, na reação de esterificação de ácidos graxos como o ácido palmítico e o ácido láurico com metanol.

Os sólidos apresentaram atividade catalítica nas reações investigadas, alcançando conversões na faixa de 96 % em 24 h de reação para o ácido láurico. Além disso, os sólidos foram estáveis e apresentaram capacidade de reuso em pelo menos três ciclos de reação, sem redução significativa nos valores de conversão.

A grande vantagem adicional associada ao uso destes sólidos magnéticos em reações catalíticas é a facilidade na recuperação do catalisador ao final da reação, devido as suas propriedades magnéticas.

Os sólidos aqui preparados e caracterizados puderam ser separados do meio de reação ao final de cada uso pela aproximação de um campo magnético externo. Este fato levou a uma redução significativa nas etapas de recuperação, lavagem e reativação dos sólidos para o uso em novos ciclos de reação. Como consequência, ganhou-se tempo e não se observou perdas mássicas dos sólidos com a recuperação ao final de cada reação.

Para estes sólidos a atividade catalítica foi atribuída a presença de sítios ácidos de Lewis devido a presença de átomos de (Fe^{3+}) que possuem orbitais

(3d) disponíveis pra acomodar o par de elétrons oriundo das moléculas dos reagentes e consequentemente levar a formação dos produtos.

Os resultados envolvendo o estudo dos sólidos utilizando matriz de zircônia levaram a publicação de um artigo científico em revista de grande impacto e de grande importância para a comunidade acadêmica [113].

Os sólidos do tipo WO_x/ZrO_2 foram preparados por meio da impregnação aquosa do paratungstato de amônio como fonte de tungstênio sobre a superfície do hidróxido de zircônio como suporte inorgânico.

A série de sólidos preparadas permitiu investigar a relação entre a variação da concentração superficial de tungstênio como também investigar a variação da temperatura de calcinação dos sólidos nas propriedades físicas, estruturais e ácidas dos sólidos.

Os resultados obtidos neste estudo permitiram correlacionar como as propriedades investigadas influenciam a formação das espécies ativas de tungstênio, bem como a atividade catalítica na reação de esterificação do ácido palmítico em condições brandas de reação.

Os resultados da investigação da atividade catalítica utilizando a série de sólidos WO_x/ZrO_2 permitiu fazer uma boa correlação entre as propriedades físicas, estruturais e ácidas com a atividade catalítica na reação de esterificação do ácido palmítico com metanol.

Para estes sólidos foi possível observar também a estabilização da fase tetragonal do ZrO_2 devido a presença das espécies de tungstênio.

De maneira geral, o aumento da concentração de tungstênio leva a um aumento da percentagem de ZrO_2 na fase tetragonal. Além disso, nos resultados obtidos pode-se estimar o valor referente à saturação da monocamada do ZrO_2 pelas espécies de tungstênio. O valor expresso em átomos de W por área em nm^2 , foi próximo de 9 W/nm^2 um resultado muito próximo ao valor teórico de 7 W/nm^2 .

Pode-se observar que os sólidos que apresentavam valores próximos de 9 W/nm^2 foram os que apresentaram uma acidez mais notável, e como consequência, estes sólidos apresentaram melhores desempenhos catalíticos na reação de esterificação do ácido palmítico com metanol.

Foi possível evidenciar quais e como as espécies de tungstênio se depositaram na superfície do suporte de ZrO_2 . Observou-se que para os

sólidos calcinados em 800 °C, em concentrações de tungstênio menores do que 15 %, as espécies majoritárias são compostas por tungstatos amorfos. Em concentrações de 15 % pode-se observar a presença de espécies cristalinas do WO_3 , que vão se tornando mais evidentes com o aumento da concentração de tungstênio, levando a formação de multicamadas de espécies WO_x , que resultam na redução da acidez e consequentemente levam a redução da atividade catalítica.

Observou-se que os resultados da atividade catalítica apresentaram uma relação direta com a acidez dos sólidos, sendo que os sólidos que apresentaram acidez mais pronunciada também apresentam melhores resultados de atividade catalítica.

De acordo com as correlações efetuadas pôde-se propor a formação dos sítios ácidos de Brönsted como sítios ativos na reação. Sugere-se que a presença da acidez de Brönsted seja um resultado da deslocalização de cargas compensadas por prótons devido a presença de grande densidade de ligações W-O-W das espécies WO_x na superfície do ZrO_2 para os sólidos calcinados a 800 °C.

Além disso, as reações catalíticas foram realizadas em condições brandas de reação. No entanto, ficou evidente que otimizando condições de reação pode-se obter conversões próximas a 100 %, por exemplo, quando se utiliza condições solvotérmicas. Nestas condições o sólido mostrou ainda capacidade de ser reutilizado em pelo menos dois ciclos de reação mantendo sua atividade catalítica.

Os sólidos catalíticos investigados neste trabalho podem ser considerados promissores na substituição aos processos homogêneos convencionais, visto que apresentaram muitas vantagens, dentre elas a fácil recuperação do catalisador ao final de cada reação e a capacidade de reuso em vários ciclos, levando à conversão de produtos de alta pureza, sem a necessidade de etapas onerosas de purificação.

Além disso, os sólidos catalíticos investigados neste trabalho podem ser preparados por processos relativamente simples e se mostraram resistentes às condições de reação.

Todos os fatores aqui ressaltados estão alinhados aos princípios da química verde que tendem a contribuir para uma maior economia de recursos e manutenção da qualidade do meio ambiente.

Estes resultados, até o momento, têm mostrado que metais de transição, como o tungstênio, investigado neste estudo, têm grande potencial catalítico para as reações de esterificação de ácidos graxos e transesterificação de triacilgliceróis. Porém o entendimento da correlação entre as características desses metais com os resultados catalíticos ainda é pouco entendida, o que motivou ainda mais o desenvolvimento deste trabalho e a contribuição com novos conhecimentos para a comunidade científica.

V. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, Handbook of Heterogeneous Catalysis, Completely Revised and Enlarged Edition, Weinheim, 2008.
- [2] J. Clark, D. Macquarrie, Handbook of Green Chemistry and Technology, 2002 Blackwell Science Ltd.
- [3] P. Anastas, N. Eghbali, Chem. Soc. Rev. 39 (2010) 301-312.
- [4] E. S. Beach, Z. Cui, P. T. Anastas, Energy Environ. Sci. 2 (2009) 1038-1049.
- [5] R. A. Sheldon, Green Chem. 9 (2007) 1273-1283.
- [6] R. A. Sheldon, Green Chem. 16 (2014) 950-963.
- [7] P. T. Anastas, M. M. Kirchoff, Acc. Chem. Res. 35 (2002) 686-694.
- [8] R. A. Sheldon, I. Arends, U. Hanefeld, Green Chemistry and Catalysis, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2007.
- [9] K. Wilson, A. F. Lee, Heterogeneous Catalysts for Clean Technology: Spectroscopy, Design, and Monitoring, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2013.
- [10] K. Tanabe, W. F. H. Elderich, Appl. Catal. A 181 (1999) 399-434
- [11] K. Sato, M. Aoki, R. Noyori, Science 281 (1998) 1646-1647.
- [12] T. Polen, M. Spelberg, M. Bott, J. Biotechnol. 167 (2013) 75-84.
- [13] E. J. Lenardão, R. A. Freitag, M. J. Dabdoub, A. C. F. Batista, C. C. Silveira, Quim. Nova 26 (2003) 123-129.
- [14] M. Vafaezadeh, M. M. Hashemi, Catal. Commun. 43 (2014) 169-172.
- [15] F. M. da Silva, P. S. B. de Lacerda, J. Jones Junior, Quim. Nova 28 (2005) 103-110.
- [16] J. Hagen, Industrial Catalysis: A Practical Approach, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- [17] J. Dupont, Quím. Nova 23 (2000) 825-83.
- [18] A. E. Shilov, G. B. Shulpin, Chem. Rev. 97 (1997) 2879-2932.
- [19] Disponível em: The Nobel Prize in Chemistry 2005, http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2005/press.html., acessada em abril de 2014.
- [20] H. Hattori, N. Asada, K. Tanabe, Bull. Jpn. Chem. Soc. 51 (1978) 1704-170.
- [21] D. G. Barton, S. L. Soled, E. Iglesia, Top. Catal. 6 (1998) 87-99.

- [22] F. Adam, A. Iqbal, Chem. Eng. J. 171 (2011) 1379-1386.
- [23] R. Bera, S. Korner, Inorg. Chim. A 384 (2012) 233-238.
- [24] K. R. Venkatesh, J. Hu, W. Wang, G. D. Older, J. W. Tierney, I. Wender, Energy&Fuels 10 (1996)1163-1170.
- [25] B. H. Davis, J. Catal. 55 (1978) 158-165.
- [26] J. Macht, C. D. Baertsch, M. May-Lozano, S. L. Soled, Y. Wang, E. Iglesia, J. Catal. 227 (2004) 479-491.
- [27] N. M. Greenwood, A. Earnshaw, Chemistry of Elements Pergamon Press Oxford, cap. 23, 1010, 1997.
- [28] J. L. G. Fierro, Metal Oxides Chemistry and Applications, CRC/Taylor & Francis, Boca Raton, FL, 2006.
- [29] F. D. Gregorio, V. Keller, J. Catal. 225 (2004) 45-55.
- [30] X. López, J. J. Carbó, C. Bo, J. M. Poblet, Chem. Soc. Rev. 41 (2012) 7537-7571.
- [31] A. Corma, Chem. Rev. 95 (1995) 559-614.
- [32] V. C. dos Santos, A. Bail, S. Nakagaki, H. O. Okada, L. P. Ramos, K. J. Ciuffi, O. J. Lima, Energy & Fuels 25 (2011) 2794-2802.
- [33] A. Corma, Chem. Rev 97 (1997) 2373-2419.
- [34] G. Busca, Catal. Today 41 (1998) 191-206
- [35] E. L. Moreno, K. Rajagopal, Quim. Nova 32 (2009) 538-542.
- [36] S. T. F. Grecco, M. C. Rangel, Quim. Nova 36 (2013) 131-142.
- [37] J. A. Schwarz, C. Contescu, A. Contescu, Chem. Rev. 95 (1995) 477-510.
- [38] K. Wilson, J. H. Clark, Pure Appl. Chem. 72 (2000) 1313-1319.
- [39] A. J.J. Koekkoek, J. A. R. van Veen, P. B. Gertsen, P. Giltay, P. C.M.M. Magusin, E. J. M. Hensen, Microporous Mesoporous Mater. 151 (2012) 34-43.
- [40] F. Leydier, C. Chizallet, A. Chaumonnot, M. Digne, E. Soyer, A. Quoineaud, D. Costa, P. Raybaud, J. Catal. 284 (2011) 215-229.
- [41] R. Corriu, N. T. Anh, Molecular Chemistry of Sol-Gel Derived Nanomaterials, John Wiley & Sons, 2009.
- [42] C. J. Brinker, G. W. Scherer, Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, 1^a Ed. San Diego, 1998.
- [43] V. Lafond, P. H. Mutin, J. Mol. Catal. A 182 (2002) 81-88.
- [44] A. Arkhireeva, J. N. Hay, M. Manzano, Chem. Mater. 17 (2005) 875-880.

- [45] R. Ciriminna, M. Sciortino, G. Alonzo, A. Schrijver, M. Pagliaro, *Chem. Rev.* 111 (2011) 765-789.
- [46] S. Nakagaki, G. K. B. Ferreira, A. L. Marcal, K. J. Ciuffi, *Curr. Org. Synth.* 22 (2014) 67-88.
- [47] K. S. W. Sing, D. H. Everett, W. R. A. Haul, L. Moscou, J. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603-619.
- [48] Y. Wan, D. Zhao, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2821-2860.
- [49] G. J. A. A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. I Patarin, *Chem. Rev.* 102 (2002) 4093-4138.
- [50] T. Linssen, K. Cassiers, P. Cool, E. F. Vansant, *Adv. Colloid. Int. Science* 103 (2003) 121-147.
- [51] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834-10843.
- [52] J. L. Roth, Mobil Oil Corporation, United States Patent US006096288. 2000 Aug 1.
- [53] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* 279 (1998) 548-552.
- [54] P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science* 267 (1995) 865-867.
- [55] S. A. Bagshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Science* 269 (1995) 1242.
- [56] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* 359 (1992) 710-712.
- [57] P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* 8 (1996) 2068-2079.
- [58] W. Zhang, T. R. Pauly, T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* 9 (1997) 2491-2498.
- [59] A. P. Philipse, M. P. B. van Bruggen, C. Pathmamanoharan, *Langmuir* 10 (1994) 92-99.
- [60] M. J. Jacinto, P. K. Kiyohara, S. H. Masunaga, R. F. Jardim, L. M. Rossi, *Appl. Catal. A* 338 (2008) 52-57.
- [61] D. K. Yi, S. S. Lee, G. C. Papaefthymiou, J. Y. Ying, *Chem. Mater.* 18 (2006) 614-619.
- [62] H. Wang, Y. Song, Z. Wang, C. J. Medforth, J. E. Miller, L. Evans, P. Li, J. A. Shelnutt, *Chem. Mater.* 20 (2008) 7434-7439.
- [63] H. Moghanian, A. Mobinikhaledi, A. G. Blackman, E. Sarough-Farahani, *RSC Adv.* 4 (2014) 28176-28185.

- [64] V. Polshettiwar, R. Luque, A. Fihri, H. Zhu, M. Bouhrara, J. Basset, *Chem. Rev.* 111 (2011) 3036-3075.
- [65] L. M. Rossi, L. L.R. Vono, F. P. Silva, P. K. Kiyohara, E. L. Duarte, J. R. Matos, *Appl. Catal. A* 330 (2007) 139-144.
- [66] L. M. Rossi, M. A. S. Garcia, L. L. R. Vono, *J. Braz. Chem. Soc.* 23 (2012) 1959-1971.
- [67] T. Cheng, D. Zhang, H. Li, G. Liu, *Green Chem.* 16 (2014) 3401-3427.
- [68] G. M. Ucoski, F. S. Nunes, G. Freitas-Silva, Y. M. Idemori, S. Nakagaki, *Appl. Catal. A* 459 (2013) 121-130.
- [69] R. M. Cornell, U. Shwertmann, *The Iron Oxides: Structure, reactions, occurrences and uses*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2003.
- [70] C. Yang, J. Wu, Y. Hou, *Chem. Commun.* 47 (2011) 5130-5141.
- [71] M. Friák, A. Schindlmayr, M. Scheffler, *New J. Phys.* 9 (2007) 5-11.
- [72] L. C. A. Oliveira, J. D. Fabris, M. C. Pereira, *Quim. Nova* 36 (2013) 123-130.
- [73] X. Mou, X. Wei, Y. Li, W. Shen, *Cryst. Eng. Comm.* 14 (2012) 5107-5120.
- [74] J. Nawrocki, M. P. Rigney, A. McCormick, *J. Chromatogr. A* 657 (1993) 229-282.
- [75] M. Hino, K. Arata, *Appl. Catal. A* 169 (1998) 151-155.
- [76] A. Osatiashtiani, A. F. Lee, D. R. Brown, J. A. Melero, G. Morales, K. Wilson, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 333-342.
- [77] Z. Miao, H. Song, H. Zhao, L. Xuab, L. Chou, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 838-850.
- [78] E. I. Ross-Medgaarden, W. V. Knowles, T. Kim, M. S. Wong, W. Zhou, C. J. Kiely, I. E. Wachs, *J. Catal.* 256 (2008) 108-125.
- [79] D. E. López, K. Suwannkarn, D. A. Bruce, J. G. Goodwin Jr. *J. Catal.* 247 (2007) 43-50.
- [80] H. Ikeno, M. Krause, T. Höche, C. Patzig, Y. Hu, A. Gawronski, I. Tanaka, C. Rüssel, *J. Phys. Condens. Matter* 25 (2013) 165505-165513.
- [81] L. K. Dash, N. Vast, P. Baranek, M. Cheynet, L. Reining, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 245116-245133.
- [82] A. Navrotsky, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 1883-1890.

- [83] C. Barrera-Solano, C. Jiménez-solis, N. De La Rosa-Fox, I. Esquivias, J. Sol-Gel Sci.Technol. 2 (1994) 347-352.
- [84] T. Sakuma, Y. Yoshizawa, H. Suto, J. Mater. Sci. 20 (1985) 2399-2407.
- [85] D. G. Barton, M. Shtein, R. D. Wilson, S. L. Soled, E. Iglesia, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 630-640.
- [86] A. Corma, H. Garcia, Chem. Rev. 103 (2003) 4307-4365.
- [87] M.Hino M. Kurashige, H. Matsushashi, K. Arata, Therm. Acta 441 (2006) 35-41.
- [88] K. Arata, H. Matsushashi, M. Hino, H. Nakamura, Catal. Today 81 (2003) 17-30.
- [89] M. Hino, M. Kurashige, K. Arata, Catal. Commun. 5 (2004) 107-109.
- [90] M. Hino, K. Arata, Appl. Catal. A 106 (1993) 19-26.
- [91] M. Scheithauer, R. K. Grasselli, H. Knozinger, Langmuir 14 (1998) 3019-3029.
- [92] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, Chem. Rev. 107 (2007) 2411-2502.
- [93] A. Demirbas, Em. Conver. Manag. 50 (2009) 14-34.
- [94] G. Knothe, J. van Gerpen, J. Krah, L. P. Ramos, Manual de Biodiesel, Editora Edgard Blucher, 2006.
- [95] A. F. Lee, J. A. Bennett, J. C. Manayil, K. Wilson, Chem. Soc. Rev. 43 (2014) 7887-7916.
- [96] C. J. A. Mota, C. X. A. Silva, V. L. C. Gonçalves, Quim. Nova 32 (2009) 639-648.
- [97] C. S. Cordeiro, F. R. da Silva, F. Wypych, L. P. Ramos, Quim. Nova 34 (2011) 477-486.
- [98] J. P. Dacquin, A. F. Lee, C. Pirez, K. Wilson, Chem. Commun. 48 (2012) 212-214.
- [99] S. Ramu, N. Lingaiah, B. L. A. Prabhavathi Devi, R. B. N. Prasad, I. Suryanarayan, P. S. Sai Prasad, Appl. Catal. A 276 (2004) 163-168.
- [100] M. G. Kulkarni, R. Gopinath, L. C. Meher, A. K. Dalai, Green Chem. 8 (2006) 1056-1062.
- [101] M. E. Borges; L. Díaz, Renew. Sust. Energy Rev. 16 (2012) 2839-2849.
- [102] M. K. Lam, K. T. Lee, A. R. Mohamed, Biotech. Adv. 28 (2010) 500-518.
- [103] J. A. Melero, J. Iglesias, G. Morales, Green Chem. 11 (2009) 1285-1308.

- [104] M. Crocker, *Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals*, Royal Society of Chemistry 2010.
- [105] C. F. M. Pestana, A. C. O. Guerra, G. B. Ferreira, C. C. Turcia, C. J. A. Mota, *J. Braz. Chem. Soc.* 24 (2013) 100-105.
- [106] B. Katryniok, S. Paul, F. Dumeignil, *ACS Catal.* 3 (2013) 1819-1834.
- [107] B. Mallesham, P. Sudarsanam, G. Raju, B. M. Reddy, *Green Chem.* 15 (2013) 478-489.
- [108] S. Yan, S. O. Salley, K. Y. Simon Ng, *Appl. Catal. A* 353 (2009) 203-212.
- [109] T. W. G. Solomons, C. B. Fryhle, *Química Orgânica*, vol. 2, 7^a Ed., 2000, LTC.
- [110] J. Dhainaut, J. Dacquin, A. F. Lee, K. Wilson, *Green Chem.* 12 (2010) 296-303.
- [111] S. Nakagaki, A. Bail, F. S. Nunes, V. C. dos Santos, V. H. R. de Souza, H. Vrubel, L. P. Ramos, *Appl. Catal. A* 351 (2008) 267-274.
- [112] A. Bail, V. C. dos Santos, M. R. Freitas, L. P. Ramos, W. H. Schreiner, G. P. Ricci, K. J. Ciuffi, S. Nakagaki, *Appl. Catal. B* 130–131 (2013) 314-324.
- [113] V. C. dos Santos, K. Wilson, A. F. Lee, S. Nakagaki, *Appl. Catal. B* 162 (2015) 75-84.
- [114] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309-319.
- [115] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373-380.
- [116] D. M. A. Melo, J. A. C. Ruiz, E. V. Sobrinho, M. A. F. Melo, A. E. Martinelli, L. B. Zinner, *J. Sol. State Chem.* 171 (2003) 217-220.
- [117] D. B. Fonseca, G. L. V. Coelho, *Quim. Nova* 30 (2007) 1606-1608.
- [118] AOCS, *Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemistry Society*, Champaign, Illinois, 5^a ed. 1998.
- [119] R. J. P. Corriu, D. Leclercq, *Angew. Chem. Int. Ed.* 35 (1996) 1420-1436.
- [120] A. M. Buckley, M. Greenblatt, *J. Chem. Educ.* 71 (1994) 599-602.
- [121] M. A. Ecomier, A. F. Lee, K. Wilson, *Microporous Mesoporous Mater.* 80 (2005) 301-310.
- [122] J. B. Condon, *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption Measurements and Theory*, 1^a Ed. Elsevier, 2006.

- [123] V. G. Teixeira, F. M. B. Coutinho, A. S. Gomes, *Quim. Nova* 24 (2001) 808-818.
- [124] B. Karimi, M. Khorasani, *ACS Catal.* 13 (2013) 1657-1664.
- [125] L. Dimitrov, R. Palcheva, A. Spojakina, K. Jiratova, *J. Porous Mater.* 18 (2011) 425-434.
- [126] JCPDS, International Centre for Diffraction Data, 08-0057 (1997).
- 127 S. K. Kundu, J. Mondal, A. Bhaumik, *Dalton Trans.* 42 (2013) 10515-10524.
- [128] M. Kruk, M. Jaroniec, C. H. Ko, R. Ryoo, *Chem. Mater.* 12 (2000) 1961-1968.
- [129] H. Lin, Y. Chen, *J. Porous Mater.* 12 (2005) 95-105.
- [130] B. Marler, U. Oberhagemann, S. Vortmann, H. Gies, *Microporous Mater.* 6 (1996) 375-383.
- [131] V. B. Fenelonov, V. N. Romannikov, A. Y. Derevyankin, *Microporous Mesoporous Mater.* 28 (1999) 57-72.
- [132] I. Jiménez-Morales, J. Santamaría-González, P. Maireles-Torres, A. Jiménez-López, *Appl. Catal. A* 379 (2010) 61-68.
- [133] E. I. Ross-Medgaarden, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 15089-15099.
- [134] K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, New York, 1970.
- [135] B. J. G. de Aragão, Y. Messaddeq, *J. Braz. Chem. Soc.* 19 (2008) 1582-1594.
- [136] E. J. Nassar, Y. Messaddeq, S. J. L. Ribeiro, *Quim. Nova* 25 (2002) 27-31.
- [137] X. Yanga, W. Daia, H. Chena, J. Xua, Y. Caoa, H. Lib, K. Fan, *Appl. Catal. A* 283 (2005) 1-8.
- [138] G. Crépeau, V. Montouillout, A. Vimont, L. Mariey, T. Cseri, F. Mauge, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 15172-15185.
- [139] G. Ramis, G. Busca, *J. Mol. Struct.* 193 (1989) 93-100.
- [140] W. E. Farneth, R. J. Gorte, *Chem. Rev.* 95 (1995) 615-635.
- [141] X. Chen, G. Clet, K. Thomas, M. Houalla, *J. Catal.* 273 (2010) 236-244.
- [142] M. Perissinotto, M. Lenarda, L. Storaro, R. Ganzerla, *J. Mol. Catal. A* 121 (1997) 103-109.

- [143] T. R. Pauly, Y. Liu, T. J. Pinnavaia, S. J. L. Billinge, T. P. Rieker, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 8835-8842.
- [144] G. Buntkowsky, H. Breitzke, A. Adamczyk, F. Roelofs, T. Emmeler, E. Gedat, B. Grunberg, Y. Xu, H. Limbach, I. Shenderovich, A. Vyalikh, G. Findenegg, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 4843-4853.
- [145] R. Alamillo, A. J. Crisci, J. M. R. Gallo, S. L. Scott, J. A. Dumesic, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 (2013) 1-4.
- [146] M. L. Testa, V. La Parola, A. M. Venezia, *Catal. Today* 223 (2014) 115-121.
- [147] A. Patel, V. Brahmkhatri, *Fuel Process. Technol.* 113 (2013) 141-149.
- [148] J. R. Park, B. K. Kwak, D. S. Park, T. Y. Kim, Y. S. Yun, J. Yi, *Korean J. Chem. Eng.* 29 (2012) 1695-1699.
- [149] S. Shylesh, V. Schunemann, W. R. Thiel, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 3428-3459.
- [150] D. K. Yi, S. T. Selvan, S. S. Lee, G. C. Papaefthymiou, D. Kundaliya, J. Y. Ying, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 4990-4991.
- [151] JCPDS, International Centre for Diffraction Data, 89-0950 (1998).
- [152] JCPDS, International Centre for Diffraction Data, 39-1346 (1987).
- [153] S. A. Kahani, M. Jafari, *J. Magn. Magn. Mater.* 321 (2009) 1951-1954.
- [154] O.M. Lemine, K. Omri, B. Zhang, L. El Mira, M. Sajieddine, A. Alyamani, M. Bououdina, *Superlattices Microst.* 52 (2012) 793-799.
- [155] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Coll. Int. Sci.* 26 (1968) 62-69.
- [156] B. Karami, S. J. Hoseini, K. Eskandari, A. Ghasemi, H. Nasrabadi, *Catal. Sci. Technol.* 2 (2012) 331-338.
- [157] S. Pagoti, S. Surana, A. Chauhan, B. Parasar, J. Dash, *Catal. Sci. Technol.* 3 (2013) 584-588.
- [158] N. Koukabi, E. Kolvari, A. Khazaei, M. A. Zolfigol, B. S. Shaghasemic, H. R. Khavasid, *Chem. Commun.* 47 (2011) 9230-9232.
- [159] Zillillah, G. Tan, Z. Li, *Green Chem.* 14 (2012) 3077-3086.
- [160] B. Chang, Y. Tian, W. Shi, J. Liu, F. Xi, X. Dong, *RSC Adv.* 3 (2013) 20999-21006.
- [161] X. Duan, Y. Liu, Q. Zhao, X. Wang, S. Li, *RSC Adv.* 3 (2013) 13748-13755.
- [162] W. Liu, K. Tian, H. Jiang, H. Yu, *Nature: Sci. Rep.* 3 (2013) 2419.

- [163] J. M. I R. Gallo, C. Bisio, G. Gatti, L. Marchese, H. O. Pastore, *Langmuir* 26 (2010) 5791-5800.
- [164] P. Wongmaneevil, B. Jongsomjit, P. Praserthdam, *Catal. Commum.* 10 (2009) 1079-1084
- [165] A. H. Karim, S. Triwahyono, A. A. Jalil, H. Hattori, *Appl. Catal. A* 433-434 (2012) 49-57.
- [166] S. Praserthdam, P. Wongmaneevil, B. Jongsomjit, *J. Ind. Eng. Chem.* 16 (2010) 935-940.
- [167] M. Valigi, D. Gazzoli, I. Pettiti, G. Mattei, S. Colonna, S. De Rossi, G. Ferraris, *Appl. Catal. A* 231 (2002) 159-172.
- [168] B. M. Devassy, S. B. Halligudi, *J. Catal.* 236 (2005) 313-323.
- [169] F. Y. Xie, L. Gong, X. Liu, Y. T. Tao, W.H. Zhang, S. H. Chen, H. Meng, J. Chen, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 185 (2012) 112-118.
- [170] W. Zhou, E. I. Ross-Medgaarden, W. V. Knowles, M. S. Wong, I. E. Wachs, C. J. Kiely, *Nature Chem.* 1 (2009) 722-728.
- [171] W. Zhou, I. E. Wachs, C. J. Kiely, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 16 (2012) 10-22
- [172] JCPDS, International Centre for Diffraction Data, 86-1451 (1997).
- [173] JCPDS, International Centre for Diffraction Data, 88-1007 (1997).
- [174] N. Senso, B. Jongsomjit, P. Praserthdam, *Fuel Process. Technol.* 92 (2011) 1537-1542.
- [175] C. D. Baertsch, S. L. Soled, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 1320-1330.
- [176] E. P. Parry, *J. Catal.* 2 (1963) 371-379.
- [177] C. H. Kline JR., J. Tvrkevich, *J. Chem. Phys.* 12 (1944) 300-309.
- [178] N. Naito, N. Katada, M. Niwa, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 7206-7213.
- [179] R. Sakthivel, H. Prescott, E. Kemnitz, *J. Mol. Catal. A* 223 (2004) 137-142.
- [180] G. Sunita, B. M. Devassy, A. Vinu, D. P. Sawant, V. V. Balasubramanian, S.B. Halligudi, *Catal. Commum.* 9 (2008) 696-702.
- [181] A. El Rahman, S. Khdera, H. M. A. Hassana, M. S. El-Shall, *Appl. Catal. A* 411-412 (2012) 77-86.
- [182] R. Villanneau, H. Carabineiro, X. Carrier, R. Thouvenot, P. Herson, F. Lemos, F. R. Ribeiro, M. Che, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 12465-12471.

VI. ANEXO I

VI.1. Métodos tradicionais de caracterização textural de sólidos

Em processos heterogêneos de catálise a reação química entre o substrato e o catalisador ocorre na superfície do sólido. Este fato faz com que a caracterização superficial do sólido seja considerada extremamente importante.

Características como alta área superficial específica e porosidade homogênea são consideradas de grande importância para um bom desempenho da reação na superfície de um catalisador sólido. Neste sentido, a acessibilidade dos reagentes aos sítios catalíticos bem como a difusão destes nos poros deve ser investigada no sentido de se identificar quais parâmetros são importantes para o bom desempenho da reação catalítica.

Um dos métodos mais comuns de determinação das propriedades físicas dos sólidos ocorre por meio de medidas de adsorção de moléculas gasosas como o N_2 na superfície dos sólidos em condições controladas.

A interação entre as moléculas gasosas com a superfície dos sólidos ocorre pelo fenômeno de adsorção física ou mais comumente chamado de fisissorção. As interações entre as moléculas gasosas e a superfície do sólido são guiadas por forças de van der Waals.

A fisissorção pode ser definida como um fenômeno de enriquecimento das moléculas do gás na superfície do sólido. A Tabela I apresenta as principais definições relacionadas ao fenômeno de fisissorção.

Tabela I: Definições dos termos utilizados no método de adsorção em sólidos.

Termo	Definição
Adsorvato	As moléculas de gases adsorvidas na superfície do material sólido
Adsorvente	O material sólido onde o adsorvato se adsorve
Adsorção	Processo em que adsorvatos são transferidos e acumulados na camada interfacial do adsorvente
Dessorção	Processo inverso da adsorção: remoção do adsorvato do adsorvente
Isoterma	A relação entre a quantidade adsorvida e dessorvida em função da pressão relativa em equilíbrio, à temperatura constante
Condensação capilar	O preenchimento dos mesoporos com líquido proveniente da condensação do gás após a formação das multicamadas

Termo	Definição
Microporos	Poros com diâmetros menores do que 2 nm
Mesoporos	Poros com diâmetros entre 2 a 50 nm
Macroporos	Poros com diâmetros maiores do que 50 nm

A construção das isotermas de adsorção é essencial para a determinação dos valores de área superficial específica, bem como a estrutura porosa do sólido.

Uma isoterma de adsorção relaciona a quantidade de gás adsorvido na superfície do adsorvente em função da pressão a uma temperatura constante. O formato da isoterma revela muitas informações quanto às características texturais dos sólidos. A quantidade de gás adsorvido pode ser representada por quantidade de matéria (n), massa (g) ou ainda por volume (cm^3). Por convenção, costuma-se expressar a quantidade de gás adsorvido em volume nas condições padrões de temperatura e pressão (STP) e a pressão é expressa como a pressão relativa (P/P_0) onde P_0 é a pressão de saturação do gás na temperatura utilizada.

A adsorção de N_2 na sua temperatura de liquefação (77 K) tem sido a técnica mais utilizada na caracterização quanto às propriedades texturais de sólidos como a área superficial específica e estrutura porosa.

De acordo com a IUPAC as isotermas de adsorção podem ser divididas em 6 grupos principais:

(a) *Tipo I*: típicos de sólidos microporosos como as zeólitas, carvão ativado ou alguns óxidos porosos. Observa-se na isoterma um aumento da adsorção em valores de (P/P_0) baixos até a formação de um patamar de adsorção que é referente ao preenchimento dos microporos. Os baixos valores de (P/P_0) neste patamar faz referência ao volume de poros encontrados nestes materiais. Além disso, a presença de um patamar de adsorção em baixos valores de (P/P_0) indicam uma forte interação entre o adsorvato e o adsorvente devido a presença de ultramicroporos (microporos de dimensões moleculares). Uma vez que os microporos são preenchidos a adsorção ocorre na superfície externa do sólido podendo seguir um comportamento de sólidos meso e macroporosos.

(b) *Tipo II*: são típicos de sólidos não porosos ou macroporosos. Observa-se um aumento do volume de gás adsorvido até o ponto B (Figura I) que indica a formação da monocamada. Em pressões mais elevadas ocorre a formação de multicamadas de adsorção o que é equivalente a condensação. A formação da monocamada ocorre em baixos valores de (P/P_0) se a interação entre o adsorvato e o adsorvente for forte, ou seja, ocorre uma interação mais forte das primeiras moléculas do gás com os sítios mais ativos do sólido, após esta etapa a interação entre as moléculas de gás e o adsorvente é mais fraca. Na região final da curva ocorre um aumento rápido da quantidade de gás adsorvida em função da pressão relativa. Isso se deve ao início da formação de multicamadas e posterior condensação.

(c) *Tipo III*: neste caso não se observa um ponto B de adsorção, devido a maior interação entre as moléculas do adsorvato entre si do que a interação com o adsorvente. Pode ser indicativo de sólidos não porosos ou macroporosos onde a energia de adsorção é baixa.

(d) *Tipo IV*: são típicos de sólidos mesoporosos. Nesta isoterma observa-se a formação de adsorção em etapas. Na primeira etapa ocorre a formação da monocamada, que similar à isoterma do Tipo II onde ocorre a formação das multicamadas com o aumento da (P/P_0) . Com o aumento da adsorção nas paredes dos poros ocorre o preenchimento destes poros, devido a grande concentração de moléculas do gás confinadas. Como consequência ocorre à condensação capilar, sendo o fator limitante nesta etapa o tamanho dos poros. Com a dessorção observa-se o efeito de histerese, onde a pressão em que as moléculas do gás deixam os poros com uma (P/P_0) é menor do que aquela em que possuía quando entrou nos poros. A histerese é o indicativo da mesoporosidade nos sólidos.

(e) *Tipo V*: são similares as isotermas do *Tipo III*, porém com a presença do efeito de histerese. A interação entre o adsorvato e o adsorvente é fraca. Em (P/P_0) elevadas a presença de grande concentração de moléculas de gás leva ao preenchimento dos nanoporos.

(f) *Tipo VI*: representa a adsorção em multicamadas em etapas, em sólidos não porosos, porém com superfície altamente uniforme. Cada patamar representa a capacidade de adsorção de cada camada do sólido. Essas várias etapas de

adsorção podem ser atribuídas à presença de estrutura lamelar ou ainda a presença de vários tamanhos de poros no material.

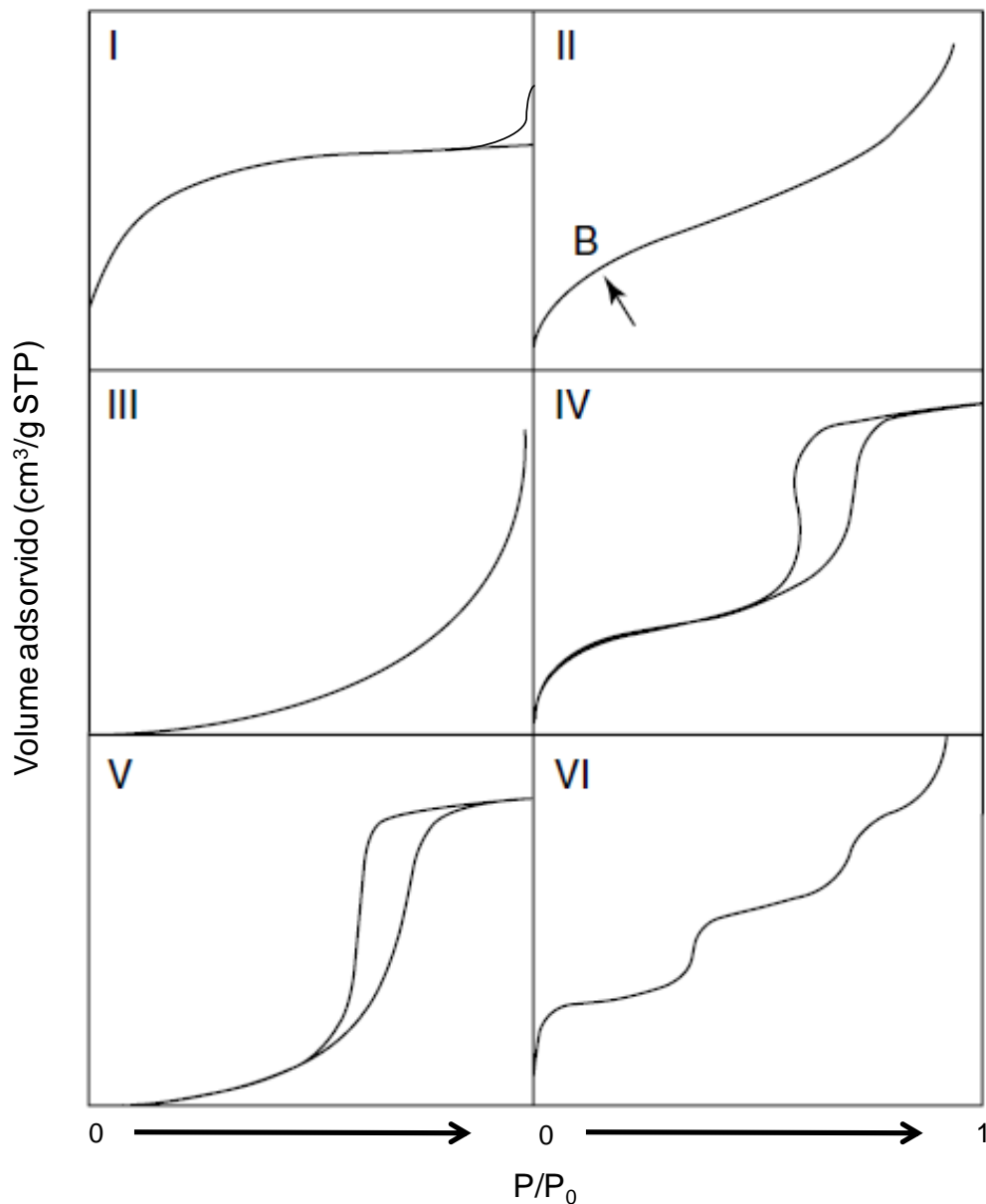


Figura I: Tipos de isothermas de adsorção de acordo com a classificação da IUPAC.

Assim como o formato das isothermas de adsorção indicam as características texturais dos sólidos, os tipos de histereses também fornecem informações quanto a porosidades dos sólidos. Estas são classificadas em quatro tipos de acordo com a IUPAC:

(a) *Tipo H1*: observa-se uma curva de adsorção e dessorção quase paralelas o que é indicativo da presença de poros uniformes (estreita faixa de distribuição de poros) e poros cilíndricos. Além disso, pode indicar a presença de

aglomerados de sólidos ou ainda sólidos com partículas esféricas homogêneas.

(b) *Tipo H2*: o formato da curva de dessorção mais alargada pode indicar a presença de uma curva de distribuição de poros mais alargada. Pode indicar a presença de poros não tão uniformes, porém estes podem estar interconectados.

(c) *Tipo H3*: o formato da curva sem um patamar entre o fim da adsorção e o início da dessorção pode indicar a presença de partículas de formas de placas que levam a origem de poros do tipo fenda.

(d) *Tipo H4*: da mesma forma que a histerese do Tipo H3 pode indicar a presença de poros em formato de fenda, porém como a curva de adsorção é Tipo I estes poros estão classificados como microporos.

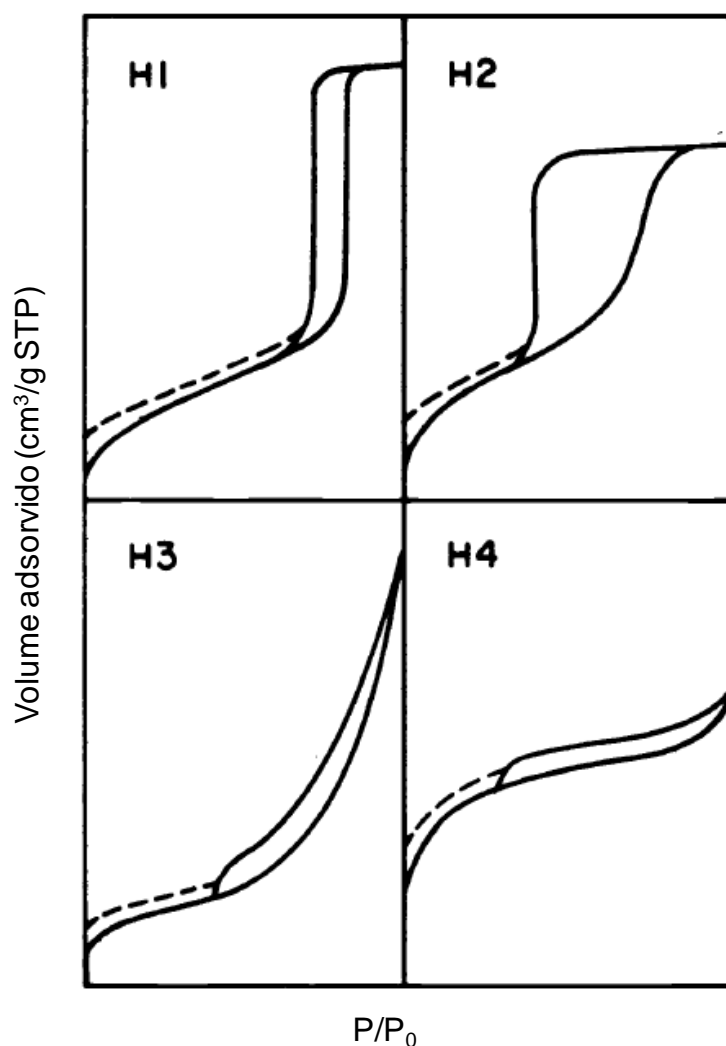


Figura II: Tipos de histereses de acordo com a classificação da IUPAC.

VI.1.1. Área superficial

A medida baseia na determinação da quantidade de moléculas do adsorvato que são necessárias para completar uma monocamada do adsorvente. No caso do N_2 , por exemplo, sua monocamada ocupa uma área de $0,162 \text{ nm}^2$ a 77 K , a área superficial total é calculada diretamente com base nestes valores.

O método mais utilizado para a determinação da área superficial de sólidos é o método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller, sendo por isso denominado de método (BET). A partir da derivação de uma equação para a adsorção de gases em multicamadas na superfície de sólidos eles obtiveram a equação, denominada BET. Esta equação se baseia na hipótese de que as forças responsáveis pela condensação do gás são também responsáveis pela atração de várias moléculas para a formação de multicamadas. Brunauer, Emmett e Teller generalizaram a equação de Langmuir considerando que a velocidade de condensação das moléculas da fase gasosa sobre a primeira camada é igual à velocidade de evaporação da segunda camada.

Costuma-se aplicar a equação BET na sua forma linear:

$$\frac{P}{n(P - P_0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{(C - 1)P}{n_m C P_0}$$

Onde:

n = quantidade em mol adsorvida

n_m é a capacidade molar da monocamada.

$C = \exp(Q_1 - Q_L)/RT$ e Q = calor de adsorção em uma monocamada

P = pressão

P_0 = pressão de saturação

Nesta equação é comum a quantidade adsorvida ser expressa como volume ($V = \text{cm}^3$ e V_m = capacidade em volume da monocamada).

O gráfico BET de $P/n(P - P_0)$ versus P/P_0 resulta em uma reta de coeficiente angular igual a $(C - 1)/n_m C$ e coeficiente linear igual a $1/n_m C$.

A equação BET foi desenvolvida com o objetivo de relacionar valores obtidos por meio das isotermas de adsorção com a área superficial específica de um sólido. Por meio desta equação obtém-se a quantidade adsorvida na

monocamada (em mol n_m ou em volume V_m) através da quantidade de gás adsorvida a uma determinada pressão (coeficientes angular e linear). Sendo assim, a área A pode então ser calculada pela equação:

$$A = n_m \times N \times a_m$$

Onde:

A = área superficial total

n_m é a capacidade molar da monocamada.

N = número do Avogadro

a_m = área ocupada por uma molécula de N_2

Além disso, a área superficial específica A_s pode ser calculada a partir da A dividida pela massa do material sólido:

$$A_s = A/m$$

Todo o tratamento matemático desenvolvido leva em consideração a formação de multicamadas, porém, observou-se que a equação não é válida em toda a faixa de valores de (P/P_0) . A faixa linear da reta é mais evidente, para a maioria dos sistemas adsorvente/adsorvato, na faixa de valores de (P/P_0) entre 0,05 e 0,30. O valor máximo dessa faixa determina o ponto onde começa a formação das multicamadas.

A utilização de isotermas de N_2 pode ser estendida para praticamente todos os sólidos, embora possa se observar erros na faixa de 20 %. No entanto, a rapidez desse método se torna uma vantagem que se sobrepõe ao erro considerado.

VI.1.2.Tamanho de poros

Muitos métodos baseados na equação de Kelvin têm sido desenvolvidos para a determinação do volume e distribuição de poros. A equação correlaciona o tamanho dos poros com a pressão de condensação é a seguinte:

$$\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} = \frac{RT}{\gamma_m} \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)$$

Onde:

r_1 e r_2 = raios da curvatura do menisco do líquido nos poros do sólido

γ = tensão superficial do líquido condensado nos poros

v_m = volume molar do adsorvato

P/P_0 = pressão relativa.

Para se determinar o valor de raio ou diâmetro de poro se faz necessário assumir:

- i. Um modelo para o formato do poro;
- ii. A curvatura do menisco está diretamente relacionada com o diâmetro de poro.

Geralmente assume-se que o formato dos poros são cilíndricos ou ainda como fendas. No caso dos poros cilíndricos o menisco assume um formato hemisférico, logo $r_1 = r_2 = r_m$.

A partir de um rearranjo da equação de Kelvin onde $(1/r_1 + 1/r_2)$ por $2/r_k$, obtem-se:

$$r_k = \frac{2\gamma_m}{RT \ln(P/P_0)}$$

Onde r_k é o raio de Kelvin.

Por meio da equação de Kelvin é possível determinar o valor do raio médio (r_m), em função de (P/P_0) onde ocorre a condensação capilar, tanto na curva de adsorção quanto na curva de dessorção. Normalmente utiliza-se a curva de dessorção, pois esta curva representa os poros totalmente preenchidos, ou seja, o poro cilíndrico apresenta um menisco hemisférico (ângulo de contato igual à zero) neste caso o $r_m = r_k$.

O método para a determinação de tamanho e distribuição de poros foi proposto por Barret, Joyner e Halenda sendo por isso denominado de BJH. O método utiliza a equação de Kelvin e assume o esvaziamento progressivo dos poros cheios de líquido com o decréscimo da pressão.

Pode-se obter para cada valor de (P/P_0) um valor de r_k , e consequentemente um valor de volume adsorvido. Sendo assim é possível determinar uma curva de distribuição de poros.

VI.1.3. Referencia bibliográficas do anexo I

[1] K. S. W Sing, D. H. Everett, W. R. A. Haul, L. Moscou, J. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Pure Appl. Chem. 57 (1985) 603-619.

- [2] G.Ertl, H.Knözinger, F.Schüth, J.Weitkamp, Handbook of Heterogeneous Catalysis, Completely Revised and Enlarged Edition, Weinheim, 2008.
- [3] J. B. Condon, Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption Measurements and Theory, 1^a Ed. Elsevier, 2006.
- [4] G. Rothenberg, Catalysis Concepts and Green Applications, Weinheim, 2008.
- [5] G. Leofanti, M. Padovanb, G. Tozzolac, B. Venturelli, Catal. Today 41 (1998) 207-219.